



**Filipa da Rosa  
Carvalho Sequeira**

**Redes de difracção em filmes fotopolimerizáveis  
para comunicações ópticas**





**Filipa da Rosa  
Carvalho Sequeira**

**Redes de difracção em filmes fotopolimerizáveis  
para comunicações ópticas**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada, realizada sob a orientação científica do Dr. Paulo Sérgio de Brito André, Investigador Auxiliar do Instituto de Telecomunicações e Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Dr. João de Lemos Pinto, Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.



Aos meus companheiros de viagem

Carpe Diem



## **o júri**

presidente

**Prof. Dr. João de Lemos Pinto**  
professor catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Paulo Sérgio de Brito André**  
professor auxiliar convidado da Universidade de Aveiro  
investigador auxiliar do Instituto de Telecomunicações

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Margarida Maria Resende Vieira Facão**  
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Manuel Joaquim Bastos Marques**  
professor auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto





## agradecimentos

Obrigado a todos que directa, ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Acima de tudo, obrigado a todos que contribuem, dia após dia, para o meu desenvolvimento pessoal. Namasté.

A realização deste trabalho teve a colaboração de diversas pessoas e entidades, às quais gostaria de agradecer: Departamento de Física da Universidade de Aveiro pela disponibilização do sistema implementado para gravação de redes de Bragg em fibra óptica, assim como o espectrofotómetro de UV-VIS, para as medidas de reflectância; Instituto de Telecomunicações – Aveiro e Departamento de Química da Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto, Brasil, onde foram efectuadas medições através do sistema de acoplamento por prisma; Unidade de Investigação CICECO, pela disponibilização do sistema de banho de ultra-sons, *spin coating*, estufa, espectrofotómetro de UV-VIS para as medidas de absorção, medições por microscopia de força atómica, AFM, e espectroscopia Raman; Instituto de Telecomunicações do Instituto Superior Técnico de Lisboa e Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, São Paulo, Brasil, onde foram realizadas medidas de perfilometria.

Gostaria de agradecer ao Hugo Lima e Nélia Alberto pelo apoio dado na utilização do sistema de gravação utilizado; Carlos Vicente por todo o apoio, disponibilidade e ensinamentos relativos aos processos de ultra-sons, *spin coating*, acoplamento por prisma e medidas de absorção; Celeste Azevedo pelas medidas de absorção efectuadas; Andreia Macedo pelas medidas de AFM; Prof. Dr. Luís Rino pelas medidas de reflectância; Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rute André por todo o apoio e disponibilidade no desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria também de agradecer ao Prof. Dr. João Lemos Pinto, pela oportunidade, encorajamento e apoio demonstrado ao longo de todo o trabalho e ao Prof. Dr. Paulo André por toda a disponibilidade, apoio e empenhamento demonstrado ao longo do desenvolvimento de todo o trabalho, assim como pelo cuidado que teve na correcção desta dissertação.

Agradeço o apoio financeiro da FCT, através do projecto OREO2 (PTDC/CTM/72093/2006).



## **palavras-chave**

Adesivo óptico fotopolimerizável, redes de difracção, holografia, comunicações ópticas.

## **resumo**

O presente trabalho de dissertação tem por objectivo o estudo e desenvolvimento de elementos ópticos difractivos, de baixo custo, que possam ser utilizados como multiplexadores/demultiplexadores em sistemas de comunicações ópticos.

Os elementos ópticos difractivos desenvolvidos foram gravados através de processos interferométricos, utilizando um adesivo óptico fotopolimerizável como suporte de registo.

Inicialmente, foi estudado o processo de deposição deste adesivo em substratos de vidro, através da técnica de deposição por rotação do substrato, de modo a obter filmes uniformes e de espessura controlada. Os filmes foram posteriormente curados numa câmara de radiação ultravioleta.

Após o processo de cura, foram caracterizados através de medidas de perfilometria e da técnica de acoplamento por prisma, de modo a determinar a sua espessura e índice de refacção.

Seguidamente, foram registadas redes de difracção através da exposição dos filmes a um padrão de interferência de radiação ultravioleta.

As redes de difracção produzidas foram analisadas recorrendo a microscopia de força atómica, de forma a caracterizar a estrutura física da rede. Na caracterização dos sinais difractados foram obtidas eficiências de difracção até 3,9 %.

Por fim, foi demonstrada a utilização destas redes de difracção de baixo custo para demultiplexagem de um sinal óptico.



**keywords**

Photopolymerizable optical adhesive, diffraction gratings, holography, optical communications.

**abstract**

This work aims the study and development of low cost optical diffractive elements that can act as optical multiplexers/demultiplexers, in optical communication systems.

The optical diffractive elements were recorded through interferometric procedures, using a photopolymerizable optical adhesive as recording media.

Initially, it was studied the deposition method of this adhesive on glass substrates, in order to obtain uniform and with controlled thickness films. These films were subsequently cured using an ultraviolet chamber.

After the cure process, they were characterized through profilometry and prism coupling technique, in order to determine its thickness and refractive index.

Diffraction gratings were recorded by the exposure of the films to an ultraviolet interference pattern.

The produced transmission gratings were analyzed through atomic force microscopy, in order to characterize the physical structure of the grating. The diffraction characterization gave diffraction efficiencies up to 3.9 %.

Finally, it was demonstrated the use of these low cost gratings to demultiplex an optical signal.



*“Live as if you were to die tomorrow.  
Learn as if you were to live forever.”*

Mohandas Karamchand Gandhi  
(“Mahatma” Gandhi)





o júri	
agradecimentos	
resumo	
abstract	
Índice	
Glossário de acrónimos	
Lista de símbolos e constantes	

## **Capítulo 1. Introdução**

1.1 Motivação, objectivos e estado actual da tecnologia	1
1.2 Estrutura da dissertação	3
1.3 Referências	4

## **Capítulo 2. Material de registo**

2.1 Material de registo – NOA 68 <sup>®</sup>	7
2.2 Tempo de cura e pré cura	10
2.3 Referências	11

## **Capítulo 3. Procedimento experimental com vista à obtenção de filmes uniformes**

3.1 Técnicas utilizadas para a limpeza dos substratos	13
3.2 Deposição de NOA 68 <sup>®</sup> – técnica de <i>spin coating</i>	14
3.3 Cura dos filmes com radiação UV	17
3.4 Determinação da espessura dos filmes	19
3.4.1 Técnica de acoplamento por prisma	19
3.4.1.1 Descrição dos sistemas utilizados	21
3.4.2 Perfilometria	23
3.5 Análise dos resultados e discussão	24
3.6 Conclusão	30
3.7 Referências	31

## **Capítulo 4. Registo de redes de difracção e sua caracterização**

4.1 Descrição do sistema de gravação	33
4.2 Descrição do procedimento experimental e observações	37
4.2.1 Deposição dos filmes	37
4.2.2 Pré cura	37
4.2.3 Registo interferométrico	39
4.3 Caracterização das redes de difracção	40
4.3.1 Microscopia de força atómica	40

4.3.2 Medição de ângulos e eficiência de difracção	41
4.4 Desmultiplexagem de um sinal óptico	44
4.5 Conclusão	46
4.6 Referências	47
 <b>Capítulo 5. Conclusões e trabalho futuro</b>	
5.1 Conclusões	49
5.2 Trabalho futuro	50
 <b>Anexos</b>	
Anexo A - Ficha de segurança do NOA 68®	51
Anexo B - Publicações apresentadas no decurso do trabalho desenvolvido nesta dissertação	55

## Glossário de acrónimos

---

AFM	Atomic Force Microscopy	Microscopia de força atómica
FTTH	Fibre to the home	
GGG	Gadolinium Gallium Garnet	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$
MSDS	Material Safety Data Sheet	Ficha de segurança
Nd:YAG	Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet	$\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
NOA	Norland Optical Adhesive	Adesivo óptico da Norland
OSA	Optical Spectrum Analyser	Analizador de espectros ópticos
PON	Passive Optical Networks	Redes ópticas passivas
TE	Transverse Electric	Transversal eléctrico
TM	Transverse Magnetic	Transversal magnético
UV	Ultraviolet	Ultravioleta
VIS	Visible	Visível
WDM	Wavelength Division Multiplexing	Multiplexagem por divisão no comprimento de onda



## Lista de símbolos e constantes

---

$c$	Velocidade da luz no vazio
$E_{cura}$	Densidade de energia recomendada para a cura total do NOA 68 <sup>®</sup>
$e_f$	Eficiência de difracção
$h$	Espessura final do filme depositado
$\tilde{h}$	Valor médio da espessura final
$h_0$	Espessura inicial do filme
$I$	Densidade de potência
$k$	Número de onda no vazio
$m$	Ordem do modo de propagação no filme
$m_d$	Ordem de difracção
$n$	Índice de refracção do NOA 68 <sup>®</sup>
$\tilde{n}$	Valor médio do índice de refracção
$n_p$	Índice de refracção do prisma
$n_0$	Índice de refracção do substrato
$n_2$	Índice de refracção do hiato
$\tilde{N}_m$	Índice de refracção efectivo do m-ésimo modo
$p$	Estado de polarização do feixe laser
$P_d$	Potência do feixe difractado
$P_i$	Potência do feixe incidente
$P_r$	Potência do feixe reflectido
$P_t$	Potência do feixe transmitido
$t$	Tempo
$t_{cura}$	Tempo de cura total do NOA 68 <sup>®</sup>

$t_{pré\ cura}$	Tempo de pré cura do NOA 68 <sup>®</sup>
$v_m$	Velocidade de fase dos modos de propagação no filme
$\alpha$	Aceleração angular
$\alpha_m$	Ângulo entre o feixe incidente e a normal ao prisma
$\beta_m$	Ângulo entre o feixe incidente e a perpendicular à base do prisma
$\delta\theta_d$	Erro relativo do ângulo difractado
$\varepsilon$	Ângulo da base do prisma
$\eta$	Viscosidade
$\theta$	Ângulo de rotação dos espelhos M3 e M4
$\theta_d$	Ângulo do feixe difractado
$\theta_{dT}$	Ângulo esperado para o feixe difractado
$\theta_i$	Ângulo do feixe incidente
$\theta_m$	Ângulo de difracção de ordem m na máscara de fase
$\theta_r$	Ângulo do feixe reflectido
$\theta_t$	Ângulo do feixe transmitido
$\lambda$	Comprimento de onda
$\lambda_{UV}$	Comprimento de onda do feixe ultravioleta
$\Lambda$	Período da rede de difracção registada
$\Lambda_{MF}$	Período da máscara de fase
$\rho$	Densidade
$\upsilon$	Desvio Raman
$\omega$	Velocidade angular

## Capítulo 1. Introdução

### 1.1. Motivação, objectivos e estado actual da tecnologia

Os avanços nas tecnologias ópticas, associados ao rápido crescimento da exigência ao nível da capacidade das redes de comunicação, estão a potenciar um crescimento significativo na investigação em redes ópticas. As comunicações ópticas tornaram-se uma escolha promissora, que vai de encontro às exigências sempre crescentes ao nível da largura de banda, resultantes de serviços como a *World Wide Web*, conferências multimédia, comércio electrónico e serviços de *vídeo-on-demand* [1].

Actualmente, existem redes que ainda são utilizadas como ligações ponto a ponto, ou seja, a comutação em cada nó da rede é ainda electrónica, requerendo a conversão do sinal do domínio óptico para o domínio eléctrico, o qual será convertido novamente para o óptico. Consequentemente, grandes esforços têm sido desenvolvidos no sentido de se conseguir uma rede completamente óptica, capaz de proceder ao acesso, reencaminhamento, reconversão de canais entre sistemas heterogéneos e reconfiguração da rede em caso de falhas [2].

As fibras ópticas existentes têm capacidade para permitir uma largura de banda de cerca de 50 Terabits por segundo, o que é cerca de três ordens de grandeza superior à largura de banda dos dispositivos electrónicos actuais (dezenas de Gigabits por segundo) [1]. A tecnologia de multiplexagem por divisão no comprimento de onda (WDM – *Wavelength Division Multiplexing*) é uma solução promissora para explorar esse enorme contraste de largura de banda, pois possibilita o aumento da capacidade de transmissão com as infra-estruturas existentes, utilizando as fibras ópticas já instaladas e os dispositivos electrónicos disponíveis.

A tecnologia WDM consiste no envio de vários sinais independentes, com diferentes comprimentos de onda, por uma mesma fibra óptica. O ritmo de transmissão de cada sinal é reduzido (dezenas de Gigabits por segundo), no entanto, o agregado de canais permite a obtenção de uma capacidade de transmissão elevada.

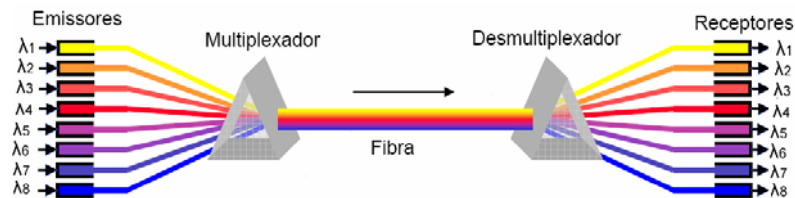


Figura 1.1: Esquema básico de um sistema WDM com oito canais [3].

As interligações ópticas nas redes baseadas na tecnologia WDM são de extrema relevância para o futuro dos sistemas de comunicação, nos quais a tecnologia óptica holográfica pode assumir um papel bastante importante. Neste trabalho apresenta-se a criação e desenvolvimento de elementos ópticos difractivos, nomeadamente redes de difracção, que possam actuar como multiplexadores/desmultiplexadores ópticos, utilizando procedimentos de baixo custo.

Esta necessidade de utilizar componentes de baixo custo, resulta de novos desafios colocados aos operadores de telecomunicações. Um desses desafios passa pela substituição da rede de acesso por uma rede completamente óptica. Esta solução é usualmente designada como *fibre to the home* (FTTH), e pode ser implementada através de redes ópticas passivas (PON – *Passive Optical Networks*). No entanto, a colocação da tecnologia óptica em casa de todos os subscritores, implica uma redução considerável no custo de produção dos componentes ópticos, tais como filtros, multiplexadores e desmultiplexadores.

Actualmente, os fotopolímeros são materiais utilizados para o fabrico holográfico de elementos ópticos difractivos. Diversos materiais têm sido investigados e utilizados como material de registo holográfico (emulsões fotográficas de haletos de prata, gelatina dicromatada, híbridos orgânico – inorgânicos, entre outros), no entanto, os fotopolímeros possuem a vantagem de não necessitarem de processamento químico [4,5,6,7,8].



Os adesivos ópticos da Norland (NOA – *Norland Optical Adhesive*) são produzidos pela *Norland Products Inc.* [9]. Apesar destes adesivos serem normalmente utilizados como cola para elementos ópticos, são materiais promissores para o fabrico de elementos ópticos difractivos, pois são rapidamente polimerizáveis quando sujeitos a radiação ultravioleta.

Foi já relatado por vários autores, o uso destes adesivos para o fabrico de guias de onda, redes de difracção geradas por computador, redes de difracção holográficas, assim como uma larga variedade de aplicações em áreas como a electrónica, fibras ópticas, etc. [9 - 13].

Neste trabalho foi utilizado o adesivo óptico NOA 68<sup>®</sup> - *Norland Optical Adhesive* 68, para o registo de redes de difracção. Inicialmente, o adesivo foi depositado em substratos de vidro do tipo *soda lime*, através da técnica de deposição por rotação do substrato. Seguidamente, foram registadas redes de difracção holográficas através da exposição dos filmes a um padrão de interferência de radiação UV. As propriedades difractivas destas redes foram testadas e analisadas, tendo-se provado o potencial da sua utilização para desmultiplexagem de um sinal óptico.

## **1.2. Estrutura da dissertação**

Este trabalho está organizado em cinco capítulos, onde são descritas as diversas técnicas utilizadas, desde o processo de deposição e cura do adesivo, NOA 68<sup>®</sup>, até ao processo de registo e caracterização das redes de difracção produzidas.

Neste primeiro capítulo é focada a motivação, os principais objectivos deste trabalho e feita uma descrição sumária do estado actual da tecnologia, assim como da estrutura da dissertação.

No segundo capítulo são descritas as propriedades fundamentais do material de registo utilizado, NOA 68<sup>®</sup>.

No terceiro capítulo são enumerados os procedimentos efectuados com vista à obtenção de filmes finos e uniformes. É feita uma descrição dos processos de preparação, deposição e cura dos filmes, assim como das técnicas utilizadas para a sua caracterização.

No quarto capítulo é descrito o processo de preparação das amostras e o registo das redes de difracção por transmissão, assim como a sua caracterização. É também demonstrada a desmultiplexagem de um sinal óptico, utilizando uma das redes de difracção registadas.

No quinto capítulo encontram-se as conclusões finais relativas ao trabalho desenvolvido, assim como algumas sugestões de trabalho futuro.

### **1.3. Referências**

- [1] Yang, Y., Wang, J.; “Cost-Effective Designs of WDM Optical Interconnects”; IEEE Transactions on Parallel and Distributed Systems; Vol. 16; No. 1; pages 51-66; January (2005).
- [2] Lima, M.; “Optimização de Sistemas de Comunicação Baseados na Tecnologia WDM”; Tese de Doutoramento; Departamento de Electrónica e Telecomunicações; Universidade de Aveiro; Aveiro (2003).
- [3] Antunes, P.; “Tolerância Térmica de Componentes Optoelectrónicos Passivos e Activos, Linhas de Orientação para a Transição DWDM – CWDM”; Trabalho realizado no âmbito da disciplina de Projecto da Licenciatura em Engenharia Física; Departamento de Física; Universidade de Aveiro; Julho (2005).
- [4] Trout, T.J., Schmiege, J.J., Gambogi, W.J., Weber, A.M.; “Optical Photopolymers: Design and Applications”; Advanced Materials; Vol. 10; Issue 15; pages 1219-1224; October (1998).
- [5] Weber, A.M., Smothers, W.K., Trout, T.J., Mickish, D.J.; “Hologram recording in du Pont's new photopolymer materials”; Proceedings of SPIE; Vol. 1212; Practical Holography IV; Stephen A. Benton; pages 30-39; Los Angeles; USA; May (1990).
- [6] Lawrence J.R., O'Neill F.T., Sheridan J.T.; “Photopolymer holographic recording material”; Optik – International Journal for Light and Electron Optics; Vol. 112; No. 10; pages 449-463; December (2001).
- [7] Carré, C., Saint-Georges, P., Lenaerts, C., Renotte, Y.; “Customization of a self-processing polymer for obtaining specific diffractive optical elements”; Synthetic Metals; Vol. 127; pages 291-294; March (2002).

[8] Oliveira et al; “Photopatternable Di-ureasil-Zirconium Oxocluster Organic-Inorganic Hybrids As Cost Effective Integrated Optical Substrates”; Chem. Mater.; Vol. 20; No. 11; pages 3696-3705 (2008).

[9] <https://www.norlandprod.com>, site oficial da Norland Products Inc.

[10] Krchnavek, R., Lalk, G.R., Hartman, D.H.; “Laser direct writing of channel waveguides using spin-on polymers”; Journal of Applied Physics; Vol. 66; No. 11; pages 5156 – 5160; December (1989).

[11] Keyworth, B.P., McMullin J.N., MacDonald R.I.; “Computer-Controlled Pressure-Dispensed Multimode Polymer Waveguides”; IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology – Part B; Vol. 18; No. 3; pages 572-577; August (1995).

[12] Pinto-Iguanero, B., Olivares-Pérez, A.; Fuentes-Tapia I.; “Holographic material film composed by Norland Noa 65<sup>®</sup> adhesive”; Optical Materials; Vol.20; Issue 3; pages 225–232; October (2002).

[13] Goldenberg, L., Sakhno, O., Stumpe, J.; “Application of Norland adhesive for holographic recording”; Optical Materials; Vol. 27; Issue 8; pages 1379-1385; May (2005).



## Capítulo 2. Material de registo

Neste capítulo são descritas as propriedades fundamentais do material de registo utilizado, NOA 68<sup>®</sup>, produzido pela *Norland Products Inc.* [1].

### 2.1. Material de registo – NOA 68<sup>®</sup>

O material de registo utilizado ao longo deste trabalho foi o NOA 68<sup>®</sup> - *Norland Optical Adhesive 68*. Este fotopolímero é um líquido claro, incolor, sem solventes, que não necessita de operações de mistura, secagem ou tratamento químico. O seu tempo de cura é reduzido, coagula em segundos e cura completamente em alguns minutos, dependendo da espessura depositada e da energia do sinal óptico utilizado.

A densidade de energia recomendada para a cura total do NOA 68<sup>®</sup>,  $E_{cura}$ , é de  $4,5 \text{ J.cm}^{-2}$ , para radiação ultravioleta (UV). O adesivo pode curar quando exposto a luz solar, lâmpadas de Mercúrio ou lâmpadas fluorescentes de radiação UV. Como tal, deve ser guardado em ambiente escurecido, no recipiente original e a uma temperatura compreendida entre 5 e 22 °C [1]. Após abertura da embalagem, o adesivo tem um período de validade de cerca de quatro meses. Testes realizados após esse período resultaram em filmes de má qualidade.

Após exposição a radiação UV, o adesivo exhibe elevada rigidez e transparência em toda a região visível do espectro electromagnético, permitindo assim o fabrico de elementos ópticos difractivos.

Quando completamente curado, apresenta elevada adesão mecânica e resistência a solventes. A máxima adesão ao vidro é obtida após um período de cura de aproximadamente uma semana, durante o qual se forma uma ligação química entre o vidro

e o adesivo. Este período pode ser reduzido através de um tratamento térmico a 50 °C durante 12 horas. Após este processo, a ligação do adesivo ao vidro pode suportar temperaturas entre -80 a 125 °C [1].

O NOA 68<sup>®</sup> é composto pela mistura de mercapto-éster (RCOOSH) e tetrahidrofurfuril metacrilato (THFMA), no entanto, a sua constituição exacta é uma informação sob protecção industrial [1]. Na figura 2.1 é apresentada a estrutura molecular destes compostos de base. A ficha de segurança (MSDS - *Material Safety Data Sheet*) do NOA 68<sup>®</sup> encontra-se no Anexo A.

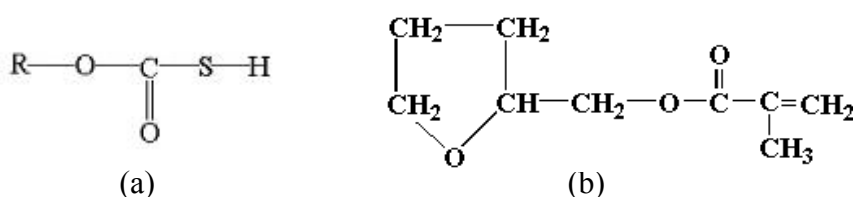


Figura 2.1: Estrutura molecular: (a) mercapto-éster; (b) tetrahidrofurfuril metacrilato.

Como forma de identificar o mecanismo responsável pelo processo de polimerização, o adesivo foi caracterizado estruturalmente através de espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram registados utilizando um espectrómetro *Bruker RFS 100/S*, que opera com um laser de Nd:YAG (1064 nm a 400 mW). Os dados resultam da média de 200 varrimentos, obtendo-se uma resolução máxima de 4  $cm^{-1}$  [2].

Na figura 2.2 são apresentados os espectros Raman registados para uma amostra de NOA 68<sup>®</sup> em estado líquido, sem exposição a qualquer radiação e para a amostra P69, um filme já curado com radiação UV de 253 nm.

A banda visível a 1644  $cm^{-1}$  no espectro Raman do NOA 68<sup>®</sup> em estado líquido, figura 2.2 (a), está associada à vibração da ligação C=C do grupo metacrilato ( $\nu_{C=C}$ ) [3]. No caso do filme já curado, figura 2.2 (b), verifica-se uma diminuição na intensidade da banda a 1644  $cm^{-1}$ , associada à quebra da ligação C=C.

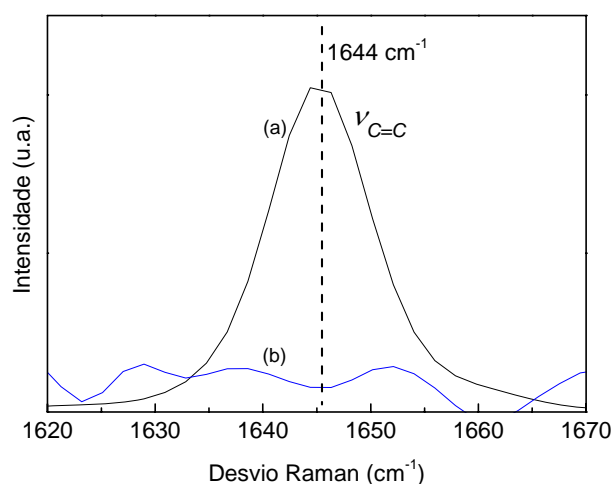


Figura 2.2: Espectros Raman: (a) NOA 68<sup>®</sup> em estado líquido; (b) amostra P69, filme já curado com radiação UV.

A espectroscopia Raman permite verificar que, o processo fotoquímico que ocorre com a exposição UV é a fotopolimerização do grupo metacrilato. Após a quebra desta ligação, ocorre a formação de uma rede polimérica associada à adição do radical tiol (S-H) à dupla ligação do grupo vinilo [4].

Na tabela 2.1 encontram-se as propriedades típicas do adesivo utilizado, obtidas através do fabricante.

Viscosidade a 25 °C	5000 cps = 5 Pa.s
Densidade	1,2 kg.dm <sup>-3</sup>
Índice de refração do adesivo líquido	1,5114 @ 589 nm
Índice de refração do adesivo curado	1,54 @ 589 nm

Tabela 2.1: Propriedades típicas do NOA 68<sup>®</sup> [1].

De modo a determinar a região espectral onde ocorre a absorção da radiação óptica incidente, responsável pelo processo de polimerização, foi medida a absorvância do NOA 68<sup>®</sup> utilizando o espectrofotómetro de UV-VIS, modelo V-560 da *Jasco*.

Os resultados obtidos são apresentados na figura 2.3 (a) e (b), respectivamente para uma amostra em estado líquido, sem exposição UV e para um filme já curado, amostra P3, com radiação UV de 253 nm.

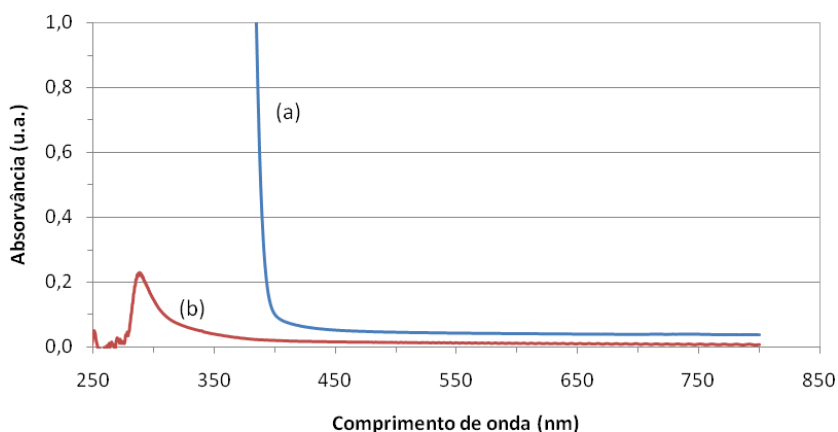


Figura 2.3: Absorvância: (a) NOA 68<sup>®</sup> em estado líquido; (b) amostra P3, filme já curado com radiação UV.

Observa-se que a absorção ocorre para comprimentos de onda inferiores a 400 nm, no caso do adesivo em estado líquido. Após o processo de cura, a absorção nesta região diminui como resultado da quebra da ligação C=C e consequente polimerização. Na região espectral analisada, observa-se uma reduzida absorção para comprimentos de onda entre 400 e 800 nm. Medidas realizadas posteriormente mostram também uma baixa atenuação a 1540 nm, potenciando a utilização deste adesivo na produção de dispositivos para sistemas de comunicações ópticos.

## 2.2. Tempo de cura e pré cura

A *Norland Products Inc.* fornece informações sobre a resistência química dos adesivos a determinados solventes, assim como o tempo necessário para a sua pré cura e cura total [1]. O tempo de pré cura é definido como o tempo necessário para que ocorra a



solidificação inicial do adesivo, de modo a que as superfícies ligadas não possam ser movidas e é, por norma, vinte vezes inferior ao tempo de cura total.

A densidade de energia recomendada para curar totalmente o NOA 68<sup>®</sup>,  $E_{cura}$ , é de 4,5 J.cm<sup>-2</sup>. Deste modo, o tempo de cura será dependente da intensidade da fonte de luz utilizada e do seu comprimento de onda,  $\lambda$ .

Através da análise do espectro de absorvância do NOA 68<sup>®</sup> em estado líquido, figura 2.3 (a), verifica-se que o adesivo absorve em toda a região do ultravioleta, observando-se uma absorção completa para comprimentos de onda inferiores a 385 nm. Deste modo, o tempo necessário para a cura, para um sinal nessa região espectral, será:

$$t_{cura} = \frac{E_{cura}}{I}, \quad \text{[Equação 2.1]}$$

em que a densidade de potência,  $I$ , vem expressa em W.cm<sup>-2</sup>.

### 2.3. Referências

- [1] <https://www.norlandprod.com>, site oficial da Norland Products Inc.
- [2] Oliveira et al; “Photopatternable Di-ureasil-Zirconium Oxocluster Organic-Inorganic Hybrids As Cost Effective Integrated Optical Substrates”; Chem. Mater.; Vol. 20; No. 11; pages 3696-3705 (2008).
- [3] Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E.; “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”; Academic Press (1990).
- [4] Goldenberg, L., Sakhno, O., Stumpe, J.; “Application of Norland adhesive for holographic recording”; Optical Materials; Vol. 27; Issue 8; pages 1379-1385; May (2005).



### **Capítulo 3. Procedimento experimental com vista à obtenção de filmes uniformes**

Neste capítulo são descritos os procedimentos efectuados com vista à obtenção de filmes de espessura uniforme de NOA 68<sup>®</sup>, sobre um substrato de vidro (*soda lime*). Descreve-se assim o processo de limpeza dos substratos de vidro, deposição dos filmes e o processo de cura. São ainda descritas as técnicas utilizadas para a caracterização da espessura dos filmes resultantes do processo de deposição.

#### **3.1. Técnicas utilizadas para a limpeza dos substratos**

De modo a aumentar a adesão do adesivo aos substratos de vidro, assim como diminuir a existência de impurezas na superfície dos substratos, estes foram submetidos a um processo de limpeza. Inicialmente, foi apenas utilizado papel óptico e álcool etílico, numa segunda fase, foram submetidos a um banho de ultra-sons, como forma de garantir a qualidade da sua superfície. Como tal, foram mergulhados em acetona durante um período de 15 minutos, seguindo-se um segundo banho de álcool etílico, também durante 15 minutos, ambos à temperatura ambiente. Por fim, foram colocados numa estufa, a 70/80 °C, durante 15 minutos.

### 3.2. Deposição de NOA 68<sup>®</sup> – técnica de *spin coating*

Para a deposição de um filme fino e uniforme de NOA 68<sup>®</sup>, sobre um substrato de vidro do tipo *soda lime* (produzido por *Normax*, Marinha Grande, Portugal), foi utilizada a técnica de deposição por rotação do substrato, *spin coating*. O sistema utilizado foi o modelo *APT-SPIN150-NPP*, do fabricante *APT* [1,2]. Este *spinner* permite a programação do tempo, aceleração (com uma resolução de 1 rpm/s) e velocidade de rotação (de 1 a 10.000 rpm, com uma resolução de 1 rpm) a utilizar no processo de deposição.

O processo genérico de deposição por *spin coating* consiste basicamente em três etapas:

- i. o adesivo é depositado no centro da superfície do substrato, o qual está fixo por vácuo ao eixo de rotação;
- ii. o substrato é acelerado com uma aceleração  $\alpha$  até à velocidade final desejada,  $\omega$ , permanecendo em rotação a velocidade constante por um período de tempo pré-definido,  $t$  ;
- iii. desaceleração e etapa de secagem, de modo a eliminar o excesso de solventes do filme resultante.

É de referir que, neste caso específico, a etapa de secagem não se verifica, pois o NOA 68<sup>®</sup> não contém solventes na sua constituição.

Na figura 3.1 apresenta-se uma imagem da deposição de um volume pré-definido de NOA 68<sup>®</sup>, com o auxílio de uma seringa (*U-100 insulin*, da *Terumo Europe*).



Figura 3.1: Deposição de NOA 68<sup>®</sup> no substrato de vidro.

De um modo geral, a qualidade e espessura do filme resultante depende de diversos factores, tais como: tipo de substrato, viscosidade do líquido, taxa de evaporação do solvente, velocidade de rotação, tempo de rotação, etc. No entanto, este processo é dominado pela força centrífuga, produzida pela rotação e pela tensão superficial resultante da viscosidade do líquido. A utilização de um *spinner* fechado permite que a temperatura, humidade e turbulência do ar, durante o processo de deposição, sejam consideradas constantes.

A primeira aproximação teórica que descreve o processo de *spin coating* foi realizada por Emslie et al [3]. Nesse estudo, é assumido que: o plano de rotação é infinito e horizontal, logo não existe componente radial da força gravitacional; a superfície do líquido é radialmente simétrica e muito fina, logo é desprezável o efeito da energia potencial para a distribuição do líquido, em relação à força centrífuga; o líquido é Newtoniano, ou seja, a viscosidade não depende da velocidade de rotação; a velocidade radial é reduzida, logo as forças de Coriolis podem ser desprezadas.

Para o caso de uma amostra com distribuição inicial uniforme de espessura  $h_0$ , a espessura final do filme depositado,  $h$ , em função do tempo de rotação,  $t$ , é dada por [3,4,5]:

$$h = \frac{h_0}{\left(1 + \left(\frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)\right)^{1/2}}, \quad [\text{Equação 3.1}]$$

onde:  $\rho$  é a densidade [ $\text{kg.m}^{-3}$ ],  $\omega$  é a velocidade angular [ $\text{rad.s}^{-1}$ ] e  $\eta$  é a viscosidade [ $\text{Pa.s}$ ].

Ao longo do período de deposição, a espessura da amostra vai diminuindo por acção da força centrífuga. Em simultâneo, a uniformidade do filme depositado aumenta com o tempo de rotação. A equação 3.1 é uma aproximação simplificada, onde se considera que a espessura da amostra é apenas dependente do tempo. Por norma, é dada relevância à taxa de evaporação do solvente (que neste caso é inexistente), tendo sido também investigada a importância da concentração da solução polimérica e da sua massa molar [4].

A equação 3.1 foi calculada numericamente recorrendo ao *Matlab*, tendo sido obtidos os gráficos para os ciclos de deposição utilizados experimentalmente, figura 3.2, assim como os valores de espessura para diferentes tempos de deposição, tabela 3.1. Na figura 3.2 é possível observar a evolução da espessura ao longo do tempo de deposição, para duas velocidades de rotação (2000 e 4000 rpm) e para dois valores distintos da espessura inicial (1 mm e 50  $\mu\text{m}$ ).

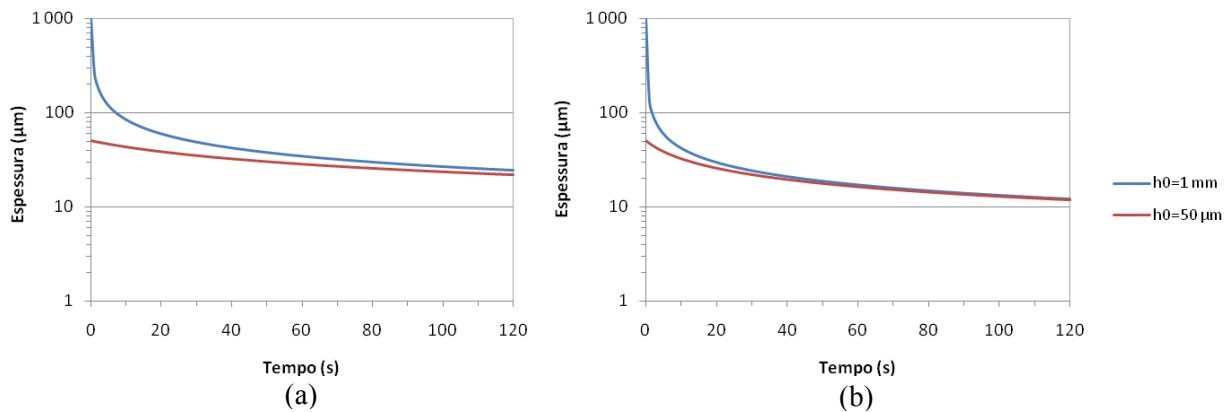


Figura 3.2: Espessura em função do tempo, para uma velocidade máxima de rotação de: (a) 2000 rpm; (b) 4000 rpm.

Apesar da etapa de aceleração ser responsável por uma diminuição inicial da espessura do filme, os resultados obtidos mostraram que, para as velocidades consideradas (2000 a 4000 rpm) e o tempo de deposição até 120 segundos, a espessura final do filme é pouco dependente da espessura inicial. Por outro lado, verifica-se uma elevada dependência da espessura final com a velocidade de rotação máxima e tempo de deposição, tal como é apresentado na tabela 3.1.

		$\omega$ (rpm)		
		2000	3000	4000
$t$ (s)	$h_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$h$ ( $\mu\text{m}$ )		
60	1000	34,44	22,97	17,23
	50	28,37	20,87	16,29
120	1000	24,36	16,24	12,18
	50	21,90	15,45	11,84

Tabela 3.1: Espessura final esperada, para diferentes valores de velocidade de rotação, espessura inicial e tempo de deposição.

### 3.3. Cura dos filmes com radiação UV

Após o processo de deposição dos filmes, estes devem ser fotopolimerizados por exposição a uma fonte de radiação UV.

Para esse efeito foi utilizada uma câmara de radiação UV, de fabrico não comercial. Esta é baseada em duas lâmpadas *Philips S10* de 38 cm, com uma potência eléctrica de 36 W cada e uma densidade de potência óptica no centro da câmara de  $11,8 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Este valor de densidade de potência foi determinado através de um medidor de potência da *Spectra-Physics*, modelo *407A*, com uma área efectiva do sensor de  $2,54 \text{ cm}^2$ .

A câmara possui um sistema de exaustão, que permite a remoção do ozono produzido pela excitação UV do oxigénio atmosférico. Na figura 3.3 é apresentada uma imagem da câmara UV utilizada.

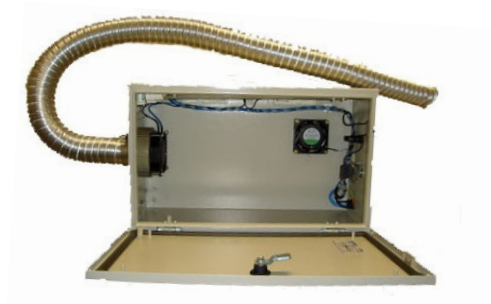


Figura 3.3: Fotografia da Câmara UV.

O espectro de emissão da câmara foi obtido utilizando o espectrómetro *USB4000-UV-VIS*, da *Ocean Optics*. Na figura 3.4 apresenta-se o espectro de emissão da câmara UV, medido em toda a gama espectral do espectrómetro (180 – 880 nm).

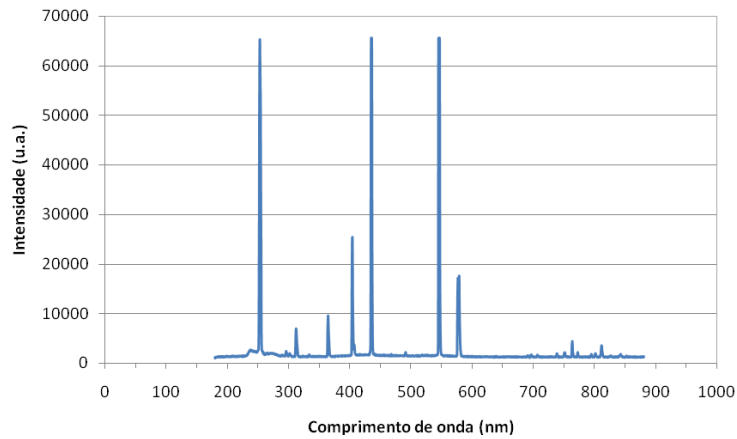


Figura 3.4: Espectro óptico da câmara UV.

Observa-se um pico de elevada intensidade centrado em 253 nm, na região espectral do UV. Comparando com os dados da figura 2.3 (a), em que se verifica uma absorção completa deste adesivo para comprimentos de onda inferiores a 385 nm, conclui-se que esta fonte de radiação tem capacidade para polimerizar o adesivo óptico NOA 68<sup>®</sup>.

Através da expressão 2.1, é possível determinar o tempo de cura total do NOA 68<sup>®</sup>,  $t_{cura}$ , obtendo-se um valor de 381 segundos. No entanto, foi utilizado um tempo de exposição de 600 segundos, de modo a garantir a cura total do adesivo.

Segundo a *Norland Products Inc.* [6], o tempo de pré cura,  $t_{pré\ cura}$ , é o tempo necessário para solidificar inicialmente o adesivo e é, por norma, vinte vezes inferior ao tempo de cura total, ou seja, 19 segundos.

A pré cura justifica-se pelo facto do sistema de gravação, que será utilizado para registo das redes de difracção, ter um suporte vertical para o substrato. Desse modo, poderá ocorrer o movimento do adesivo ainda não curado, devido à força gravitacional, deteriorando a qualidade da rede ou mesmo impossibilitando o seu registo. Assim, se o adesivo for submetido a pré cura, mas continuar sensível à radiação UV, a rede poderá ser registada após este processo.



### 3.4. Determinação da espessura dos filmes

A espessura dos filmes depositados foi determinada recorrendo a duas técnicas: acoplamento por prisma (usualmente designada por *prism coupling* ou *m-line*) e perfilometria mecânica.

#### 3.4.1 Técnica de acoplamento por prisma

Esta técnica pode ser utilizada para determinar o índice de refração,  $n$ , e a espessura,  $h$ , de filmes finos, desde que um sinal óptico seja nele guiado. Estes parâmetros são obtidos através da medição dos ângulos de acoplamento por um prisma óptico, de um sinal óptico com o filme.

Na figura 3.5 ilustra-se o esquema do acoplamento por prisma. O acoplamento do feixe laser através do prisma, com um dado filme, depende do ângulo entre o feixe incidente e a perpendicular à base do prisma,  $\beta$ .

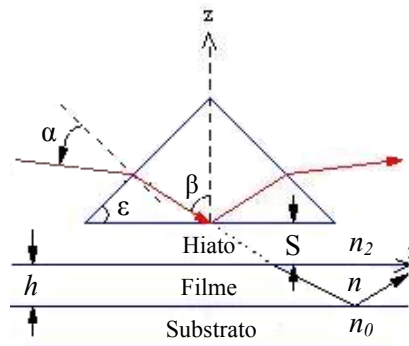


Figura 3.5: Representação esquemática do acoplamento de um sinal com um prisma simétrico [7].

Ocorre um forte acoplamento do sinal óptico com o filme, quando  $\beta$  é escolhido de modo a que a componente da velocidade de fase no prisma, segundo  $x$ , iguale a velocidade de fase,  $v_m$ , de um dos modos de propagação no filme ( $m = 0,1,2,3,\dots$ ). Assim, após a determinação dos ângulos de acoplamento,  $\beta_m$ , é possível obter as constantes de propagação características de um determinado filme:

$$\tilde{N}_m = \frac{c}{v_m} = n_p \sin \beta_m, \quad [\text{Equação 3.2}]$$

em que  $\tilde{N}_m$  é o índice de refração efectivo do m-ésimo modo,  $c$  a velocidade da luz no vazio e  $n_p$  o índice de refração do prisma [7,8,9]. É possível relacionar  $\beta_m$  com  $\alpha_m$ , ou seja, com o ângulo entre o feixe incidente e a normal ao prisma. Logo,  $\tilde{N}_m$  é dado por [8,9]:

$$\tilde{N}_m = n_p \sin \left[ \arcsen \left( \frac{\sin \alpha_m}{n_p} \right) + \varepsilon \right], \quad [\text{Equação 3.3}]$$

em que  $\varepsilon$  é o ângulo da base do prisma.

Por outro lado, é possível determinar os valores teóricos de  $N_m = N(m, n, h, k, n_0, n_2, p)$ , através da equação da dispersão de guias de ondas planares dieléctricos, equação 3.4, em função dos parâmetros do guia [7]:

$$kh(n^2 - N_m^2)^{1/2} = \Psi_m(n, N_m), \quad [\text{Equação 3.4}]$$

em que:

$$\Psi_m(n, N_m) \equiv m\pi + \Phi_0(n, N_m) + \Phi_2(n, N_m)$$

e

$$\Phi_j(n, N_m) \equiv \arctan \left[ \left( \frac{n}{n_j} \right)^{2p} \left( \frac{N_m^2 - n_j^2}{n^2 - N_m^2} \right) \right]^{1/2}$$

com  $j=0,2$  e sendo  $m$  a ordem do modo,  $n$  o índice de refração do filme,  $h$  a espessura do filme,  $k$  o número de onda no vazio,  $n_0$  o índice de refração do substrato,  $n_2$  o índice de refração do hiato entre o filme e o prisma e  $p$  o estado de polarização do feixe laser ( $p=0$  para polarização TE e  $p=1$  para polarização TM).

É assim possível determinar os valores de  $n$  e de  $h$ , a partir dos valores experimentais de  $\alpha_m$ , utilizando uma rotina de minimização da diferença entre os membros da equação 3.4, implementada em *Matlab*.

Este método de caracterização apresenta como vantagem o requisito de necessitar unicamente da informação dos ângulos de acoplamento e, caso se observem mais que dois modos, o resultado é bastante consistente. As desvantagens do método relacionam-se com a necessidade do filme ter espessura suficiente para permitir a propagação de pelo menos dois modos, requerer a utilização de luz monocromática, assim como o contacto entre o filme e o prisma [7].

#### 3.4.1.1 Descrição dos sistemas utilizados

A montagem experimental utilizada consiste em dois lasers semicondutores, com comprimento de onda de emissão de 532 nm e 635 nm. Os sinais dos lasers são focados e colimados na superfície do filme através de um sistema de lentes, antes do prisma. É utilizado um polarizador para definir o estado de polarização do sinal (TM ou TE).

O filme e o prisma estão colocados sobre um estágio de rotação, o qual permite a medição dos ângulos de acoplamento,  $\alpha_m$ . Na figura 3.6 (a) e (b) são apresentadas fotografias do estágio de rotação com o prisma e um filme.

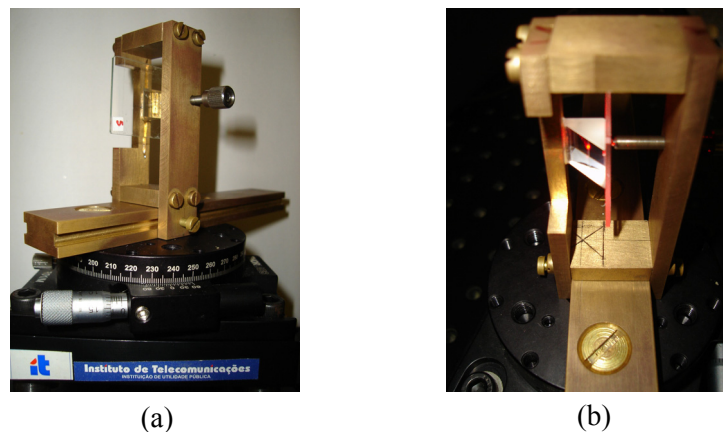


Figura 3.6: (a) Pormenor do estágio de rotação com o prisma, sistema que permite a medição dos ângulos de acoplamento; (b) pormenor da ligação entre um filme e o prisma.

Este sistema tem incorporado um prisma de vidro do tipo *SFL11*, em que o ângulo da base do prisma,  $\epsilon$ , é  $45,03^\circ$ . O índice de refração do prisma,  $n_p$ , é 1,803 e 1,778, e o índice de refração do substrato utilizado (*soda lime*),  $n_0$ , é 1,517 e 1,510, respectivamente para os comprimentos de onda de 532 e 635 nm; o índice de refração considerado para o hiato (ar),  $n_2$ , foi de 1,0.

O filme a ser testado é pressionado contra a base do prisma, através de um parafuso micrométrico. Na figura 3.7 (a) e (b) são apresentadas fotografias onde se observa a propagação dos modos do filme e do substrato, para um sinal óptico proveniente do laser de 635 nm.

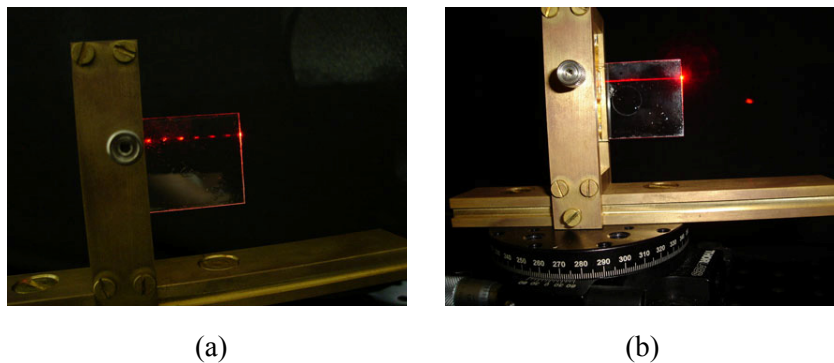


Figura 3.7: Fotografias onde são visíveis: (a) modos do substrato; (b) modo do filme.

O resultado da medição consiste numa lista, que contém os modos observados para cada filme e o ângulo de acoplamento,  $\alpha_m$ , para cada modo. O modo propagado com maior ângulo de incidência corresponde à ordem mais baixa.

Durante o decurso dos trabalhos desta dissertação, o sistema de medição dos ângulos de acoplamento foi actualizado. O sistema de medição manual foi substituído por outro, em que é possível fazer a leitura dos ângulos de acoplamento através de um mostrador digital (*Digital Readout Unit*, da *Newmark Systems Inc.*), com uma resolução de  $0,001^\circ$ .

Algumas amostras foram caracterizadas com um sistema de acoplamento por prisma comercial, modelo *2010/M*, da *Meticon Corporation*. Nos testes efectuados com

este sistema, foram realizadas medidas para três comprimentos de onda, 532 nm, 632 nm e 1540 nm. O índice de refração do substrato utilizado para o comprimento de onda de 1540 nm, é de 1,494. O prisma incorporado neste sistema é do tipo GGG ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  - *Gadolinium Gallium Garnet*), com um índice de refração,  $n_p$ , de 1,9644 para 632,8 nm e um ângulo da base de  $60^\circ$  [10].

### 3.4.2 Perfilometria

A técnica de perfilometria mecânica foi também utilizada para determinar a espessura dos filmes, permitindo assim comprovar a validade dos resultados obtidos por *prism coupling*.

O perfilómetro utilizado foi o modelo *Form Talysurf Series 2*, produzido pela *Taylor Hobson Ltd*. De forma a fornecer um referencial ao perfilómetro, foi removida uma pequena área do filme, expondo assim o substrato. Tal permite a determinação da espessura do filme, utilizando a cota do substrato como referência. Para cada filme foram realizadas três medidas de espessura, ao longo de linhas espaçadas entre si de 10 mm. Foi também realizado um mapeamento de superfície, obtendo-se uma imagem tridimensional da superfície dos filmes.

Algumas amostras foram caracterizadas através de um sistema existente no IT-Lisboa, modelo *Dektak 6M Stylus Profiler*, produzido pela *Veeco Instruments*. Neste caso, as medidas foram realizadas em três pontos aleatórios da superfície dos filmes.

### 3.5. Análise dos resultados e discussão

Foram depositados filmes de NOA 68<sup>®</sup> sobre substratos de *soda lime* (área efectiva de 2,5 x 3,7 cm<sup>2</sup>). Em cada substrato foi depositado um volume de adesivo de 0,1 ml, injectado através de uma seringa. No processo de deposição, foram utilizadas velocidades de rotação entre 1000 e 6000 rpm, com aceleração e desaceleração entre 500 e 3000 rpm/s, respectivamente. Para todas as amostras, foi seleccionado um tempo de rotação à velocidade máxima de 58 segundos. Os filmes foram curados imediatamente após o processo de deposição com a câmara de exposição UV.

Durante o processo de calibração observou-se que, para velocidades de deposição inferiores a 2000 rpm, o substrato não ficava completamente coberto pelo adesivo e para velocidades superiores a 5000 rpm, os filmes apresentavam um número elevado de defeitos. Na figura 3.8 são apresentadas fotografias de três amostras depositadas com diferentes velocidades de rotação, 3000, 4000 e 5000 rpm. É possível observar visualmente que, para uma velocidade de rotação de 5000 rpm (amostra P5) o número de defeitos é considerável.

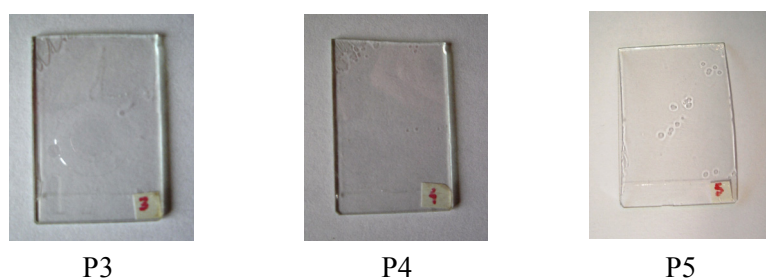


Figura 3.8: Fotografias das amostras P3, P4 e P5, obtidas respectivamente para as velocidades máximas de deposição 3000, 4000 e 5000 rpm.

Pelo facto destes filmes apresentarem uma superfície uniforme, foi possível realizar uma caracterização com o sistema de acoplamento por prisma, de modo a determinar o índice de refração,  $n$ , e a espessura,  $h$ . Foi utilizado o sistema manual e o sistema comercial para a medição dos ângulos de acoplamento.

O equipamento da *Meticon* mede a intensidade do sinal reflectido na interface prisma - filme, em função do ângulo  $\alpha_m$  e, consequentemente,  $\tilde{N}_m$ . Logo, um mínimo local de intensidade implica que o sinal incidente está acoplado no filme ou no substrato. É assim possível medir o índice de refração efectivo de cada modo e aplicar o procedimento numérico descrito na secção 3.4.1, de modo a determinar o índice de refração e espessura dos filmes. Os resultados obtidos são resumidos na tabela 3.2, no final desta secção.

Os resultados obtidos com o sistema *Meticon*, para a amostra P3, são apresentados na figura 3.9. São visíveis duas regiões de propagação, modos do substrato (esquerda) e modos do filme (direita), para as medidas efectuadas nos três comprimentos de onda, 532 nm, 632 nm e 1540 nm.

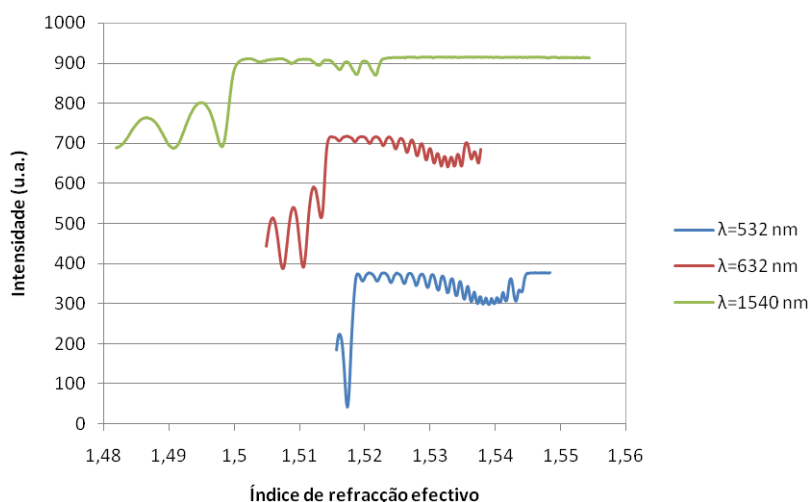


Figura 3.9: Amostra P3 - intensidade em função do índice de refração efectivo, para diferentes comprimentos de onda, utilizando o sistema de acoplamento por prisma da *Meticon*.

As amostras P3 e P4 foram também caracterizadas através de perfilometria mecânica. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.2. Na figura 3.10 apresentam-se os dados de um varrimento efectuado para a amostra P3, onde se verifica que a espessura é aproximadamente constante, ao longo do filme.

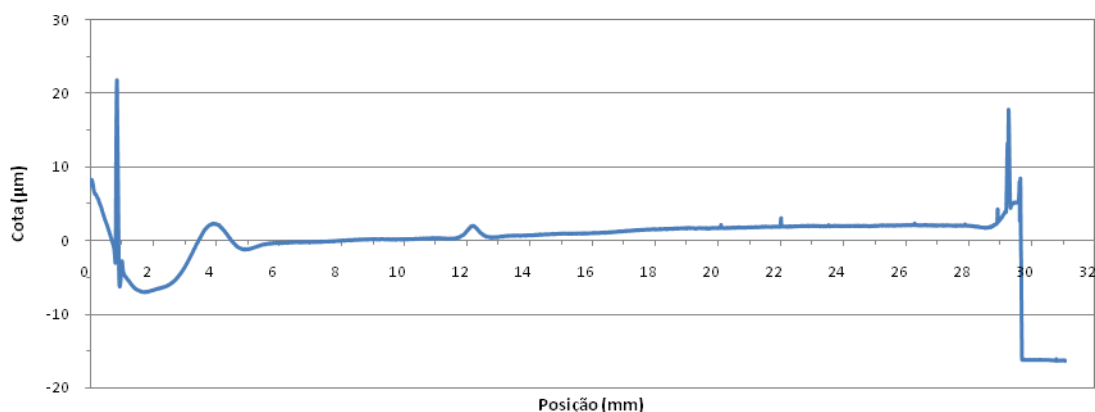


Figura 3.10: Imagem de um varrimento efectuado para a amostra P3, espessura em função da posição na amostra, utilizando o perfilómetro *Form Talysurf Series 2*.

Para estas amostras foi também realizado um mapeamento de superfície, obtendo-se uma imagem tridimensional da superfície dos filmes. Estas medidas foram realizadas na zona central das amostras. Para a amostra P3, foi efectuado um varrimento da superfície numa área de  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ , com uma resolução de  $1,25 \text{ µm}$ ; para a amostra P4, foi considerada uma área de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ , com uma resolução de  $2,00 \text{ µm}$ . Os resultados obtidos são apresentados, respectivamente, nas figuras 3.11 e 3.12.

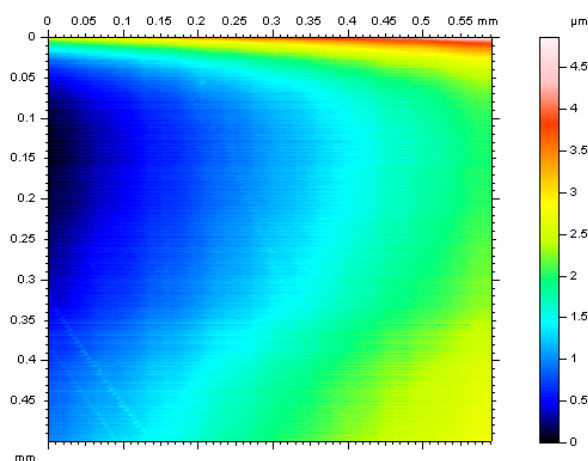


Figura 3.11: Varrimento tridimensional da superfície da amostra P3.



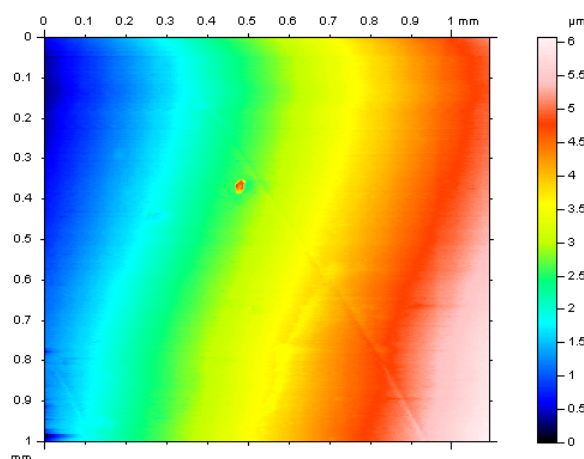


Figura 3.12: Varrimento tridimensional da superfície da amostra P4.

A rugosidade é definida como o conjunto de irregularidades que caracterizam uma superfície. Através das figuras anteriores, pode-se verificar que as superfícies são uniformes, com rugosidade reduzida.

Esta uniformidade garante que é possível gravar redes de difracção nos filmes, sem que estes estejam sujeitos a deformações ou aberrações.

Foi testado um segundo processo de deposição, em que os substratos (área efectiva de  $2,5 \text{ cm}^2$ ) foram previamente limpos através de um banho de ultra-sons. Em cada substrato, foi depositado um volume de 0,1 ou 0,2 ml. Foram utilizadas velocidades de rotação de 2000, 3000 e 4000 rpm, com aceleração e desaceleração de valor igual a 200, 300 e 400 rpm/s, respectivamente. Para todas as amostras, foi seleccionado um tempo de rotação à velocidade máxima de 60 segundos. Para cada ciclo, foram depositados três filmes, os quais foram curados imediatamente após o processo de deposição com a câmara de exposição UV. Posteriormente, foram colocados numa estufa por um período de 12 horas, à temperatura de  $50^\circ\text{C}$ .

Após o processo de deposição, verifica-se que as amostras depositadas com um volume de 0,1 ml apresentam, em geral, filmes de elevada qualidade óptica. Na figura 3.13 são apresentadas fotografias de amostras depositadas com um volume de 0,1 ml e velocidade de rotação máxima de 2000, 3000 e 4000 rpm.

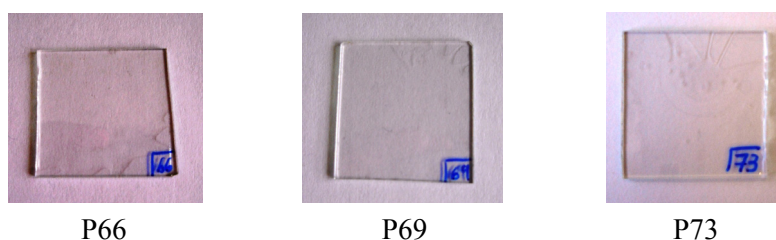


Figura 3.13: Fotografias das amostras P66, P69 e P73, depositadas com um volume de 0,1 ml e velocidade de rotação máxima de 2000, 3000 e 4000 rpm, respectivamente.

Para um volume de 0,2 ml, em geral, é observado um número elevado de defeitos, no entanto, algumas amostras também apresentam filmes de elevada qualidade.

Os filmes obtidos através deste processo de deposição, foram caracterizados de forma idêntica aos anteriores. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.2.

Na tabela 3.2 são apresentados os resultados obtidos para a espessura dos filmes,  $h$ , e índice de refração,  $n$ , para as amostras analisadas através das diferentes técnicas de caracterização utilizadas. No caso em que foram realizadas várias medidas, é apresentado o valor médio obtido, assim como o desvio padrão associado. Apresenta-se também o valor médio para o índice de refração,  $\tilde{n}$ , para cada comprimento de onda, assim como o valor médio para a espessura obtida,  $\tilde{h}$ , para cada amostra.

				P3	P4	P69	P73			
Dados de deposição										
$\omega$ (rpm)				3000	4000	3000	4000			
$\alpha$ (rpm/s)				1500	2000	300	400			
$t$ (s)				58		60				
Sistema Utilizado									$\tilde{n}$	
Acoplamento por prisma	IT - Aveiro	532 nm	$h$ ( $\mu\text{m}$ )	17,40 $\pm$ 0,25	13,77 $\pm$ 0,73					
			$n$	1,55	1,55				1,55	
		635 nm	$h$ ( $\mu\text{m}$ )	15,27 $\pm$ 0,95	12,67 $\pm$ 0,49	10,88	11,36			
			$n$	1,54	1,54	1,54	1,54		1,54	
	USP, Brasil	532 nm	$h$ ( $\mu\text{m}$ )	17,322		20,069				
			$n$	1,5430		1,5436			1,5433	
		632 nm	$h$ ( $\mu\text{m}$ )	17,234						
			$n$	1,5365					1,5365	
		1540 nm	$h$ ( $\mu\text{m}$ )	18,466						
			$n$	1,5210					1,5210	
Perfilometria	IT – Lisboa		$h$ ( $\mu\text{m}$ )	19,03 $\pm$ 0,03	13,78 $\pm$ 0,15					
	UNESP, Brasil			19,00 $\pm$ 0,12	14,05 $\pm$ 0,11					
		$\tilde{h}$ ( $\mu\text{m}$ )	17,67 $\pm$ 1,32	13,57 $\pm$ 0,61	15,47 $\pm$ 6,50					

Tabela 3.2: Resultados obtidos para a espessura dos filmes e índice de refração, através das diferentes técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes.

Através destes resultados, verifica-se que a espessura obtida para a amostra P3, depositada a 3000 rpm, apresenta um valor médio de  $17,67 \pm 1,32 \mu\text{m}$ , enquanto para a amostra P4, depositada a 4000 rpm, foi obtido um valor médio de  $13,57 \pm 0,61 \mu\text{m}$ .

Para a amostra P69, verifica-se que existe uma diferença significativa na espessura obtida pelos dois sistemas de acoplamento por prisma,  $20 \mu\text{m}$  utilizando o sistema *Metricon* e cerca de  $11 \mu\text{m}$  utilizando o sistema manual, com o laser de 635 nm. Por comparação com os resultados obtidos para a amostra P3, depositada com a mesma velocidade de rotação máxima, conclui-se que esta caracterização efectuada com o sistema de acoplamento por prisma manual tem um erro associado muito elevado.

Pelo facto dos filmes P69 e P73 terem sido depositados sobre substratos limpos por ultra-sons, é de esperar uma melhor adesão entre o filme e o substrato.

A identificação e consequente separação dos modos, através da utilização do sistema de acoplamento por prisma manual, é um processo bastante complexo em filmes com um número elevado de modos. Assim, as medidas efectuadas com este sistema têm, por norma, um erro elevado associado, o que explica a discrepância nos resultados obtidos para algumas amostras.

Foi ainda determinado o valor médio do índice de refração,  $\tilde{n}$ , para cada comprimento de onda. Os resultados obtidos estão, em geral, de acordo com o esperado, pois, através da *Norland Products Inc.*, sabe-se que o índice de refração do NOA 68<sup>®</sup>, após o processo de cura, é 1,54 para 589 nm.

### 3.6. Conclusão

A realização de um número mais elevado de testes, relativos ao processo de deposição por *spin coating*, permitem relacionar a espessura dos filmes obtidos com a alteração das variáveis aceleração, velocidade máxima de rotação e tempo de deposição.

Neste capítulo foram estabelecidas as condições para a deposição de filmes uniformes sobre um substrato de *soda lime*. Para ciclos de deposição com velocidades máximas de rotação entre 3000 e 4000 rpm, com um tempo de rotação de 60 segundos, foi possível obter filmes com espessuras entre 11 a 19  $\mu\text{m}$ .

Independentemente do valor exacto da espessura do filme, esta é adequada à gravação de redes de difracção, processo descrito no capítulo 4.

### 3.7. Referências

- [1] [http://www.spincoating.com/bron/cms\\_file/SPIN150-v3.pdf](http://www.spincoating.com/bron/cms_file/SPIN150-v3.pdf)
- [2] [http://www.spincoating.com/bron/cms\\_file/SPIN%20150\\_Basic%20Dimensons\\_A2%20-%20B.pdf](http://www.spincoating.com/bron/cms_file/SPIN%20150_Basic%20Dimensons_A2%20-%20B.pdf)
- [3] Emslie, A.G., Bonner F.T., Peck L.G.; “Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk”; Journal of Applied Physics; Vol. 29; Number 5; pages 858-862; May (1958).
- [4] Schubert, D.W., Dunkel T.; “Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution”; Materials Research Innovations; Vol. 7; pages 314-321; (2003).
- [5] Schwartz, L.W., Roy R.V.; “Theoretical and numerical results for spin coating of viscous liquids”; Physics of Fluids; Vol. 16; Number 3; March (2004).
- [6] <https://www.norlandprod.com>, site oficial da Norland Products Inc.
- [7] Torge, R., Ulrich R.; “Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler”; Applied Optics; Vol. 12; No. 12; pages 2901 – 2908; December (1973).
- [8] Li, M.; “Introduction to Glass Integrated Optics”; Cap. 5: “Optical Waveguide Characterization Techniques”; pages 107-135; Book News, Inc.; Portland (1992).
- [9] Ghawana, K. et al; “Determination of waveguide parameters of acrylonitrile-based polymer optical waveguides”; J. Opt.; Vol. 29; pages 265-267 (1998).
- [10] Nassar et al; “Titania-based organic-inorganic hybrid planar waveguides”; Journal of Alloys and Compounds; Vol. 334; pages 221-225 (2002).



## Capítulo 4. Registo de redes de difracção e sua caracterização

Neste capítulo é descrito o processo relativo ao registo de redes de difracção por transmissão, utilizando o NOA 68<sup>®</sup> como suporte de registo. Descreve-se o sistema de gravação utilizado, as suas principais características, assim como o procedimento experimental relativo a cada etapa: deposição dos filmes, pré-cura e registo. Descrevem-se ainda os processos utilizados para a caracterização das redes de difracção registadas. Por fim, é demonstrada a utilização de uma destas redes como desmultiplexador óptico.

### 4.1. Descrição do sistema de gravação

Para a exposição interferométrica foi utilizado um laser de iões de Árgon da *Spectra-Physics*, modelo 2045E, o qual é seguido por um cristal duplicador de frequência [1]. O conjunto permite a geração de um sinal óptico com uma potência de saída de 55 mW, para um comprimento de onda de 244 nm. O sistema experimental do interferómetro inclui ainda um obturador, íris, espelhos planos, máscara de fase e uma lente cilíndrica, como se pode observar na figura 4.1.

O método de gravação utilizado é denominado método interferométrico por máscara de fase, no qual as redes de difracção holográficas são registadas através da exposição dos filmes ao padrão de interferência produzido por duas ondas planas que se intersectam no mesmo plano.

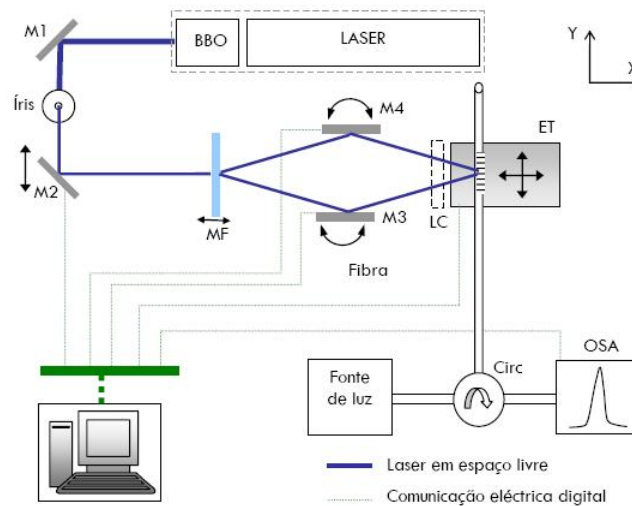


Figura 4.1 : Diagrama ilustrativo do sistema de gravação pelo método interferométrico [1].

Legenda: M1: espelho fixo; M2: espelho acoplado a um posicionador com translação segundo Y; M3 e M4: espelhos com rotação no plano XOY; ET: estágio de translação; LC: lente cilíndrica; Circ: circulador óptico; OSA: analisador de espectros ópticos; MF: máscara de fase.

Na figura 4.2 é apresentada uma fotografia da montagem experimental utilizada, onde também está representado o percurso óptico do feixe UV. Depois da máscara de fase, todos os sinais ópticos difractados, excepto os correspondentes às ordens de difracção  $\pm 1$ , são bloqueados. Cada um dos espelhos representados está acoplado a um posicionador motorizado rotativo da *Newport*, modelo *M-495CC* [1].

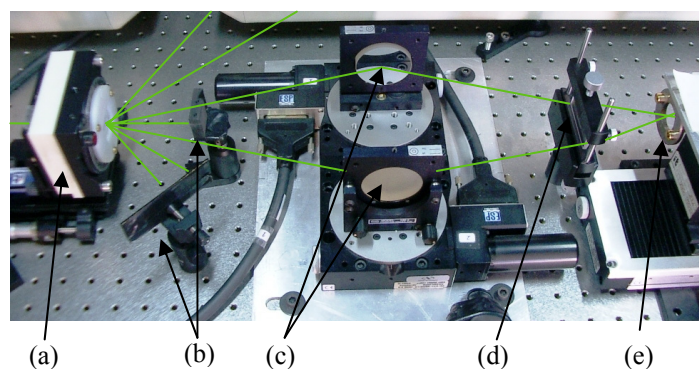


Figura 4.2: Montagem experimental utilizada: (a) máscara de fase e suporte; (b) anteparos opacos para ordem zero e ordens superiores; (c) espelhos planos; (d) lente cilíndrica e suporte; (e) suporte onde é colocado o filme depositado em substrato de vidro [1].



Para o processo de registo é utilizado um suporte para o substrato, tal como se ilustra em pormenor na figura 4.3 (b). Pelo facto das amostras depositadas ficarem totalmente cobertas com o adesivo, estas são colocadas sobre um suporte de vidro, figura 4.3 (a), que será fixo ao suporte metálico do sistema de gravação, através de dois ímanes.

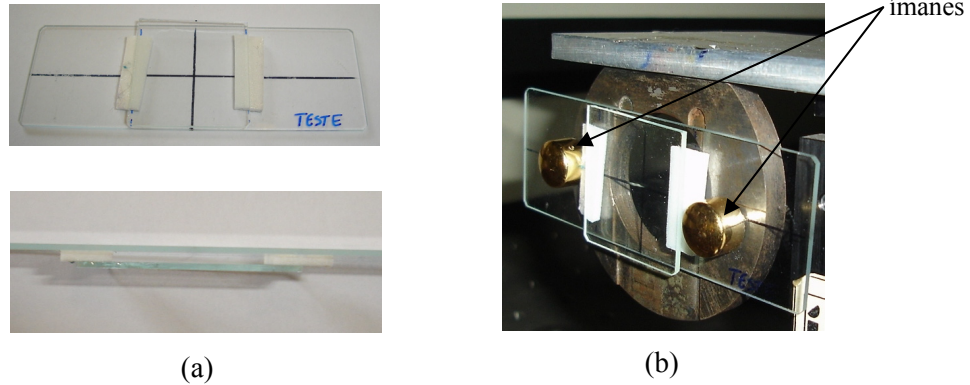


Figura 4.3: (a) Fotografias da placa de teste, vista de frente e vista de cima; (b) placa de teste fixa no suporte do sistema de registo.

O sistema de gravação é controlado por um *software*, desenhado para a gravação de redes de Bragg, que permite ajustar o período das redes gravadas, através da rotação dos espelhos M3 e M4. Na figura 4.4 é apresentado um esquema do percurso do sinal óptico, em que o ângulo  $\theta$  é definido como o ângulo de rotação dos espelhos em relação à normal ao filme.

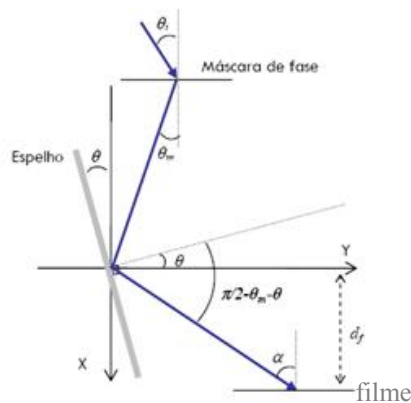


Figura 4.4: Representação dos ângulos envolvidos no percurso óptico de um dos braços do interferómetro [1].

Através da figura 4.4, verifica-se que o ângulo de incidência no filme,  $\alpha$ , pode ser descrito como:

$$\alpha = \theta_m + 2\theta \quad [\text{Equação 4.1}]$$

Considerando uma incidência normal ( $\theta_i=0$ ), a difracção de ordem  $m=1$ , na máscara de fase, ocorre segundo um ângulo:

$$\theta_m = \arcsen\left(\frac{\lambda_{UV}}{\Lambda_{MF}}\right), \quad [\text{Equação 4.2}]$$

em que  $\lambda_{UV}$  é o comprimento de onda do feixe ultravioleta e  $\Lambda_{MF}$  é o período da máscara de fase (1053,9 nm, para a máscara de fase utilizada) [1].

O período da rede de difracção gravada no filme,  $\Lambda$ , é dada por:

$$\Lambda = \frac{\lambda_{UV}}{2 \sin \left[ \arcsen\left(\frac{\lambda_{UV}}{\Lambda_{MF}}\right) + 2\theta \right]} \quad [\text{Equação 4.3}]$$

As redes de difracção foram registadas com uma rotação dos espelhos,  $\theta$ , de  $0,580^\circ$ , o que equivale a um período da rede de 484,4 nm.

## 4.2. Descrição do procedimento experimental e observações

### 4.2.1. Deposição dos filmes

Tendo em conta os resultados do capítulo 3, nomeadamente sobre a qualidade dos filmes depositados, foram utilizadas as velocidades referenciadas anteriormente para a deposição dos filmes onde foram gravadas as redes de difracção.

Os substratos foram previamente limpos com um banho de ultra-sons. Os filmes foram depositados por *spin coating* utilizando um volume de 0,1 ml, para velocidades de rotação entre 2000 e 4000 rpm, com aceleração e desaceleração entre 200 e 400 rpm/s, respectivamente e um tempo de rotação à velocidade máxima de 60 segundos. Para cada ciclo, foram depositados dez filmes.

De um modo geral, foram obtidos filmes uniformes de elevada qualidade, para todas as velocidades de rotação. Apenas foram observados defeitos para algumas amostras, de dimensões muito reduzidas, que resultam de lacunas no espalhamento do adesivo. Após o processo de deposição, verificou-se que os defeitos aumentam substancialmente de dimensão, degradando significativamente a qualidade dos filmes. Isto indica que o processo de cura, ou de registo, deveria ser realizado imediatamente após o processo de deposição, de modo a manter a qualidade dos filmes obtidos.

### 4.2.2. Pré cura

Como já referido, o suporte do sistema utilizado para registo das redes de difracção é vertical, o que pode provocar deslocamentos na película de adesivo não curado, devido à gravidade. Assim, foi realizado um processo de pré cura para assegurar um aumento da viscosidade do NOA 68<sup>®</sup>, que impedisse o deslocamento do filme quando colocado na vertical. Além disso, o processo de registo holográfico é sensível a movimentos ou vibrações, requerendo um processo de gravação temporalmente curto.

Foram testados quatro períodos temporais de pré cura: 5, 30, 60 e 120 segundos. De referir que estes períodos de pré cura são inferiores ao necessário para uma cura completa dos filmes. Existiam ainda amostras que não foram submetidas a pré cura e que foram utilizadas após um período de repouso de 24 horas.

Através da observação visual da superfície dos filmes, após o processo de pré cura, verificou-se que a maioria dos filmes apresentava um aspecto estilhaçado, tal como se pode observar na figura 4.5 (a), (b) e (c). Por norma, este efeito diminui com o aumento da velocidade de deposição e do tempo de pré cura. Este estudo não foi conclusivo sobre a origem do estilhaçamento, ocorrendo o mesmo para várias amostras com diferentes períodos de pré cura e velocidades de deposição.

Na figura 4.5 (a), (b) e (c) são apresentadas fotografias de amostras submetidas a 30 segundos de pré cura, nas quais é possível observar que ocorre uma diminuição do efeito de estilhaçamento com o aumento da velocidade de deposição. Na figura 4.5 (d) é apresentada uma fotografia da amostra P103, submetida a 2 minutos de pré cura e a uma velocidade de deposição de 3000 rpm.

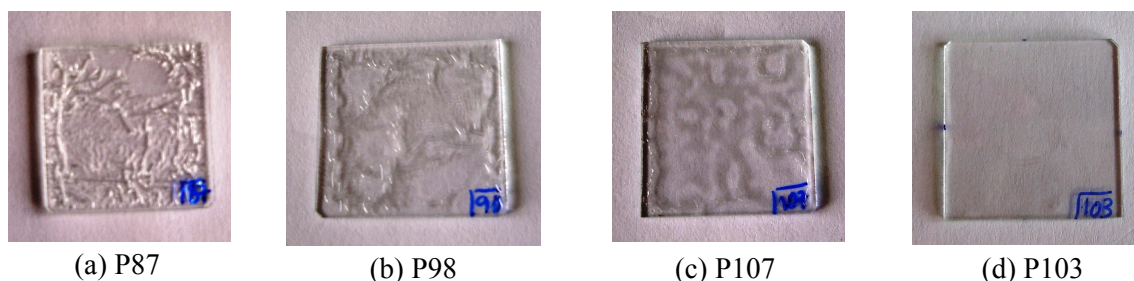


Figura 4.5: (a, b, c) Fotografias de amostras submetidas a 30 segundos de pré cura, para diferentes velocidades de deposição: 2000 rpm, 3000 rpm e 4000 rpm, respectivamente; (d) fotografia de amostra submetida a 2 minutos de pré cura, com velocidade de deposição de 3000 rpm.

As amostras que apresentavam uma qualidade de filme elevada, com um aspecto límpido e um número reduzido de defeitos, foram seleccionadas para o processo de registo interferométrico.

#### 4.2.3. Registo interferométrico

Para o processo de registo interferométrico, foram seleccionadas as amostras submetidas ao processo de pré cura com melhor qualidade de filme, assim como as amostras que não sofreram pré cura.

Como referido na secção 4.1, a fonte de luz utilizada para a exposição holográfica foi um laser de iões de Árgon da *Spectra-Physics*, modelo *2045E*, com um cristal duplicador de frequência, que emite a 244 nm [1]. A potência óptica à saída do laser era 55 mW, sendo a potência óptica incidente nas amostras de 10 mW. Estes valores foram medidos com um medidor de potência da *Spectra-Physics*, modelo *407A*, sendo estimada uma densidade de potência de  $0,32 \text{ W.cm}^{-2}$ , considerando um feixe aproximadamente circular com um raio de 1 mm.

Através da equação 2.1 e para o comprimento de onda da fonte de luz utilizada, 244 nm, obtém-se um tempo de cura de 14,15 segundos. Para o registo holográfico foi utilizado um tempo aproximado de 14 segundos. Posteriormente, os filmes foram totalmente curados, através da câmara de exposição UV, por um período de 10 minutos. Por fim, as amostras foram colocadas numa estufa, por um período de 12 horas, à temperatura de 50 °C.

### 4.3. Caracterização das redes de difracção

As redes de difracção registadas foram caracterizadas através de dois processos, microscopia de força atómica, por forma a caracterizar o seu perfil físico e medidas da eficiência de difracção.

#### 4.3.1 Microscopia de força atómica

A topografia de uma das redes registadas (P104) foi analisada por microscopia de força atómica (AFM – *Atomic Force Microscopy*). As imagens foram obtidas utilizando um equipamento da *Nannoscope Instruments*, em modo dinâmico, com ponta de Silício com um raio de 10 nm, frequência de ressonância de 330 kHz e constante elástica de  $42 \text{ N.m}^{-1}$ . As imagens foram desconvolucionadas considerando a forma da ponta de Silício, através do programa *WSXM* [2]. De forma a melhorar a qualidade de imagem, foram utilizadas ferramentas para diminuir e eliminar o ruído, assim como um filtro gaussiano. [3]

Nas figuras 4.6 e 4.7 (a) são apresentadas imagens de AFM da rede de difracção analisada. Na figura 4.7 (a) são observados pequenos pontos, em que um exemplo está evidenciado através de um círculo. Estes pontos são pequenos estilhaços que se devem ao corte da amostra para análise. Na figura 4.7 (b) é apresentado o perfil topográfico da rede, assim como o ajuste a uma função sinusoidal.

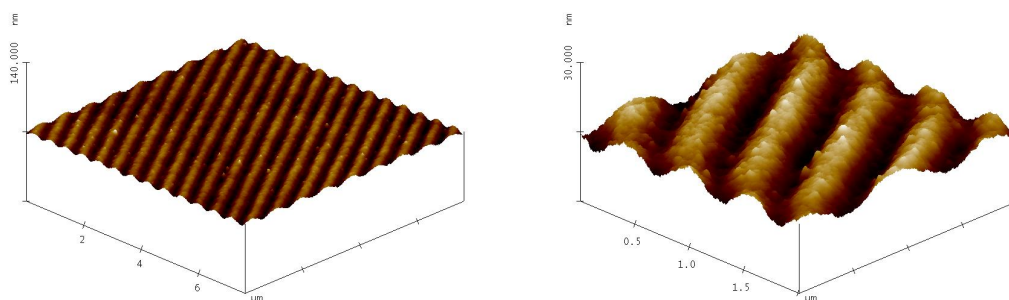


Figura 4.6: Imagens de AFM da rede de difracção.

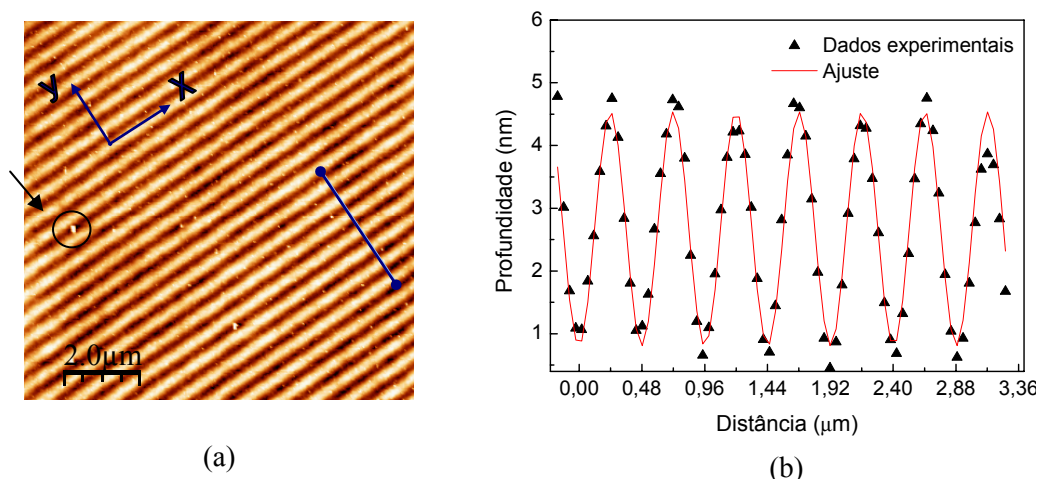


Figura 4.7: (a) Imagem de AFM da rede de difracção vista de topo; (b) perfil topográfico da rede, com ajuste a uma função sinusoidal.

Verifica-se que a rede de difracção analisada apresenta um padrão e superfície bastante regulares. O período da rede foi estimado através do ajuste dos dados obtidos a uma função sinusoidal, obtendo-se um valor de 481,03 nm, com uma amplitude de modulação de 1,87 nm. O período da rede obtido é concordante com o valor especificado no sistema de registo, 484,4 nm. Através das imagens constantes na figura 4.6, é possível verificar que esta rede apresenta baixos valores de rugosidade, inferiores a 1 nm.

### 4.3.2 Medição de ângulos e eficiência de difracção

As redes de difracção registadas foram caracterizadas através da medição dos ângulos dos modos difractados,  $\theta_d$ , e da eficiência de difracção,  $e_f$ .

Para a sua caracterização, foram utilizados dois lasers semicondutores, com comprimento de onda de emissão de 532 nm e 635 nm. Os sinais dos lasers foram focados no suporte para a amostra, através de uma lente convergente com uma distância focal de 15 cm. Este sistema foi alinhado em linha recta, com possibilidade de rotação do suporte da amostra. Os ângulos foram medidos em relação à normal da amostra, utilizando um transferidor, com um erro de leitura de 0,5°.

As redes registadas são redes de difracção por transmissão, em que só é possível observar a ordem difractada  $\pm 1$  e que obedecem à equação das redes de difracção [4]:

$$m_d \lambda = \Lambda (\sin \theta_i + \sin \theta_d), \quad [\text{Equação 4.4}]$$

em que  $m_d$  é a ordem de difracção,  $\lambda$  o comprimento de onda da fonte utilizada,  $\Lambda$  o período da rede de difracção e  $\theta_i$  o ângulo do feixe incidente.

Através da equação das redes de difracção, equação 4.4, foi calculado o valor do ângulo esperado para o modo difractado,  $\theta_{dT}$ , para cada uma das amostras.

A eficiência de difracção,  $e_f$ , foi calculada através da seguinte expressão:

$$e_f (\%) = \frac{P_d}{P_t} \times 100, \quad [\text{Equação 4.5}]$$

em que  $P_d$  é a potência do feixe difractado, de ordem  $m$  e  $P_t$  é a potência do feixe transmitido, de ordem zero. Esta determinação de  $e_f$  caracteriza apenas as propriedades holográficas do material, não tendo em consideração as perdas associadas com a reflexão de Fresnel e a dispersão da luz no substrato. Os valores de potência foram medidos através de um medidor de potência - *Industrial Fiber Optics' Digital Photometer*.

Convencionou-se que  $P_i$  é a potência do feixe incidente na amostra,  $P_r$  a potência do feixe reflectido,  $\theta_r$  o ângulo do feixe reflectido,  $\theta_t$  o ângulo do feixe transmitido e  $\delta\theta_d$  o erro relativo entre o valor esperado e o valor medido para o ângulo do feixe difractado.

Na tabela 4.1, encontram-se os resultados obtidos para cada amostra, utilizando como fonte de luz os lasers referidos anteriormente.



$\lambda$ (nm)	Amostra	$\omega$ (rpm)	$t_{\text{pré cura}}$	$\theta_i$	$P_i$ (mW)	$\theta_r$	$P_r$ ( $\mu$ W)	$\theta_t$	$P_t$ (mW)	$\theta_d$	$P_d$ ( $\mu$ W)	$e_f$ (%)	$\theta_{dT}$	$\delta\theta_d$ (%)
532	P86	2000	5s	33,0	0,826	35,0	52,8	33,0	0,744	33,0	7,97	1,07	34,1	3,2
	P92		-	31,0	0,826	28,0	54,8	31,0	0,656	37,0	1,23	0,19	36,2	2,2
	P93			32,0	0,826	-	67,3	32,0	0,689	33,0	19,6	2,84	35,2	6,3
	P95	3000	-	33,0	0,826	-	74,0	33,0	0,731	35,0	28,3	3,87	34,1	2,6
	P102		-	34,0	0,826	30,0	70,0	34,0	0,720	35,0	5,72	0,79	33,1	5,7
	P104	4000	-	33,0	0,826	-	68,3	33,0	0,740	36,0	17,14	2,32	34,1	5,6
	P105			20,0	2,87	20,0	300	20,0	2,60	49,0	4,50	0,17	49,8	1,6
635	P86	2000	5 s	30,0	2,89	30,0	94,4	30,0	2,69	57,0	0,51	0,02	55,1	3,4
	P92		-	43,0	2,89	40,0	80,2	42,0	2,71	40,0	4,39	0,16	39,6	1,0
	P93		-	42,0	2,89	40,0	64,8	42,0	2,82	42,0	27,0	0,96	40,6	3,4
	P95	3000		42,0	2,89	40,0	86,7	42,0	2,62	42,0	39,9	1,52	40,6	3,4
	P102		-	47,0	2,89	43,0	58,5	47,0	2,80	40,0	7,48	0,27	36,1	10,8
	P104	4000	-	40,0	2,89	40,0	82,9	40,0	2,68	42,0	22,4	0,84	42,6	1,4
	P105		-	36,0	2,89	34,0	134	36,0	2,71	46,0	3,16	0,12	47,1	2,3

Tabela 4.1: Resultados obtidos para a caracterização das redes de difracção registadas.

A medição dos ângulos difractados, quando a potência difractada é máxima, é um processo bastante complexo. Não foi possível ter o sistema totalmente estático e, pelo facto da rede registada ter uma dimensão reduzida, cada vez que existia uma rotação do suporte da amostra era necessário realinhar o sistema, de modo a que o feixe laser incidisse na rede. Assim sendo, esta caracterização tornou-se um processo muito demorado.

Verificou-se uma forte dependência da eficiência de difracção com o ângulo e comprimento de onda do feixe incidente, assim como da zona da rede onde incide o feixe.

O facto das redes de difracção não serem submetidas a pré cura antes do registo holográfico facilita o processo de caracterização, pois é possível observar visualmente a localização da rede.

#### 4.4. Desmultiplexagem de um sinal óptico

De modo a incidir na rede de difracção um sinal com diferentes comprimentos de onda, foi utilizado um acoplador óptico (1x2, 50:50), da *Industrial Fiber Optics*, para acoplar dois sinais ópticos com diferentes comprimentos de onda numa fibra de plástico. Assim, à saída da fibra de plástico com um diâmetro de 1 mm, existe um sinal multiplexado com comprimentos de onda de 532 nm e 635 nm.

A saída da fibra foi alinhada com a amostra, de modo a que o sinal emergente incida na rede de difracção. A fibra foi colocada na posição horizontal, perpendicularmente à amostra e de modo a não alterar a sua posição, ao longo do processo de caracterização. Após o alinhamento, o suporte para a amostra é submetido a variação angular, até se verificar desmultiplexagem do sinal. Na figura 4.8 (a) e (b) é possível verificar com detalhe o alinhamento entre a fibra e a amostra.

Foi testada a desmultiplexagem de um sinal composto, demonstrando assim a fiabilidade da utilização desta solução nesta aplicação específica.

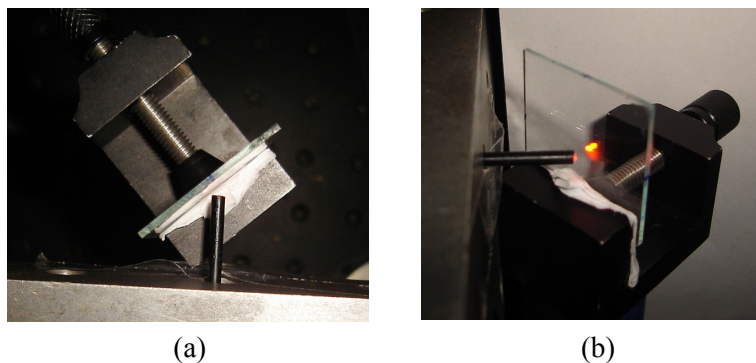


Figura 4.8: Visão detalhada do alinhamento entre a fibra e a amostra: (a) topo; (b) perspectiva.

Na figura 4.9 apresenta-se a desmultiplexagem do sinal óptico, em que é possível observar os feixes difractados correspondentes a cada um dos sinais originais, com um espaçamento angular de  $10,0^\circ$ .

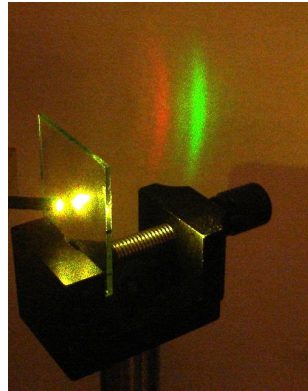


Figura 4.9: Processo de desmultiplexagem de um sinal óptico, em que se observam os feixes difractados correspondentes.

Para um ângulo de incidência de  $40,0^\circ$ , foram obtidos ângulos de difracção de  $30,0^\circ$  e  $40,0^\circ$ , respectivamente para os sinais de comprimento de onda de 532 nm e 635 nm. Os valores medidos são concordantes com os obtidos através da equação 4.4. Na tabela 4.2 são apresentados os resultados obtidos.

$\lambda$ (nm)	532	635
$\theta_i$	40,0	
$\theta_d$	30,0	40,0
$\theta_{dT}$	27,6	42,6
$\delta\theta_d$ (%)	8,7	6,1

Tabela 4.2: Resultados obtidos para a desmultiplexagem de um sinal óptico.

Nesta dissertação, demonstrou-se a viabilidade das redes de difracção registadas em materiais fotopolimerizáveis, de baixo custo, funcionarem como multiplexadores ou desmultiplexadores ópticos.

#### 4.5. Conclusão

Neste capítulo foi descrito o processo de registo de redes de difracção por transmissão, através da exposição de filmes de NOA 68<sup>®</sup> a um padrão de interferência produzido por um sistema interferométrico.

Verificou-se que, se decorrer um período de tempo significativo entre o processo de deposição e o processo de cura e/ou registo, há alterações visíveis na superfície dos filmes. Isto pode ser evitado se o processo de cura e/ou registo for realizado imediatamente após o processo de deposição.

Foram testados vários tempos de pré cura para algumas amostras. Estes testes não trouxeram vantagens ao processo de registo holográfico, pois a maioria dos filmes apresentava um aspecto estilhaçado e apenas um número reduzido de amostras ficou com qualidade suficiente para serem submetidas a exposição holográfica.

Através da análise por microscopia de força atómica, verificou-se que as redes de difracção registadas apresentam um padrão e superfície bastante regulares, em que o período da rede é bastante próximo do especificado no sistema de gravação. Foram obtidos valores de eficiência de difracção até 3,9 %.

Relativamente ao processo de desmultiplexagem de um sinal óptico, contendo dois comprimentos de onda distintos espaçados de 103 nm, verificou-se que os sinais são desmultiplexados com uma diferença angular de aproximadamente 10°.

Fica assim demonstrada a viabilidade da utilização das redes de difracção registadas como multiplexadores ou desmultiplexadores ópticos.

#### 4.6. Referências

- [1] Nogueira, R.N.; “Redes de Bragg em fibra óptica”; Tese de Doutoramento; Departamento de Física; Universidade de Aveiro; Aveiro (2005).
- [2] Horcas et al.; “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology”; Review of Scientific Instruments; Vol. 78; pages 013705-1 - 013705-8 (2007).
- [3] Oliveira et al; “Photopatternable Di-ureasil-Zirconium Oxocluster Organic-Inorganic Hybrids As Cost Effective Integrated Optical Substrates”; Chem. Mater.; Vol. 20; No. 11; pages 3696-3705 (2008).
- [4] Palmer, C.; “Diffraction Grating Handbook”; sixth edition; Newport Corporation (2005).



## **Capítulo 5. Conclusões e trabalho futuro**

### **5.1. Conclusões**

Neste trabalho foram estudadas e produzidas redes de difracção de transmissão utilizando o adesivo óptico da Norland, NOA 68<sup>®</sup>, como suporte de registo. As redes produzidas podem actuar como multiplexadores ou demultiplexadores ópticos.

As redes de difracção foram registadas com sucesso, conseguindo-se eficiências de difracção até 3,9 %. Aparentemente, o facto dos filmes serem registados na vertical não prejudica a qualidade das redes, no entanto, a adequação do suporte existente para um horizontal, é algo que poderia ser redesenhado, de forma a eliminar quaisquer movimentos e vibrações durante o processo de gravação. Seria também interessante desenvolver métodos que permitissem um maior rigor na determinação da eficiência de difracção das redes registadas.

Através da análise da topografia por microscopia de força atómica, verifica-se que as redes registadas apresentam um padrão e superfície bastante regulares, com baixos valores de rugosidade, obtendo-se um valor para o período da rede de difracção concordante com o especificado no sistema de registo.

A demultiplexagem de um sinal óptico permitiu demonstrar a viabilidade de utilização das redes de difracção registadas como multiplexadores e/ou demultiplexadores ópticos.

As redes foram registadas com propriedades difractivas na zona espectral do visível, de modo a permitir a caracterização efectuada ao longo deste trabalho e a perspectivar a sua utilização em redes ópticas interiores, baseadas em fibras ópticas de plástico. No entanto, é ambicionada a sua utilização em comunicações ópticas de alto

débito. Deste modo, seriam gravadas redes de difracção com propriedades difractivas na janela espectral em torno de 1550 nm, zona onde a atenuação das fibras ópticas monomodo é reduzida.

## **5.2. Trabalho futuro**

O tema estudado não se esgota no trabalho apresentado. Por esse motivo, apresentam-se alguns tópicos susceptíveis de serem aprofundados, no seguimento dos desenvolvimentos efectuados nesta dissertação:

- Desenvolvimento de técnicas que permitam o registo de redes de difracção com um suporte horizontal;
- Produção de redes de difracção passíveis de serem utilizadas em comunicações ópticas, ou seja, que possuam propriedades difractivas na janela espectral em torno de 1550 nm, zona espectral do infravermelho;
- Aperfeiçoamento do sistema de acoplamento entre um sinal óptico e a rede de difracção produzida.



## Anexo A

### Ficha de segurança do NOA 68®



435 Route 206 • P.O. Box 366  
Newton, NJ 07860-0366

Ph: 973-579-7227  
FAX 973-300-3600

## MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Date prepared October 4, 1991

### NORLAND PRODUCTS INCORPORATED

695 Joyce Kilmer Ave., New Brunswick, NJ (908) 545-7828

Mailing Address • P.O. Box 145 • North Brunswick, NJ 08902

For information or emergency:

Telephone (908) 545-7828

#### I. Product Information

TRADE NAME: Norland Optical Adhesive 68

SYNONYMS: NOA 68

PRODUCT USE: Ultraviolet cure adhesive

• Health
• Flammability
• Reactivity
• Protective Equipment
Laser Rating
1 Extreme 1 Slip
2 Serious 2 Minor
3 Moderate
4 Glove & Eye Protection
Recommended

#### II. Hazardous Components

Components	CAS#	OSHA PEL	ACGIH TLV	LD50	LC50
Mercapto-ester*	*	NE	NE	See section VI	
Tetrahydrofurfuryl Methacrylate	2455-24-5	NE	NE	Nav	NAv

NA = Not  
Applicable

NAv = Not  
Available

NE = Not  
Established

\*The specific chemical identity and concentration is being withheld from this data sheet as a Trade Secret.  
None of the ingredients are listed as carcinogens in NTP, IARC or OSHA or on any state's list of chemicals known to cause reproductive toxicity.

### III. Physical Data

Boiling point (°C): NA	Specific Gravity (H <sub>2</sub> O=1): 1.2
Vapor Pressure (mm Hg): <.01 @ 20°C	Physical State: Liquid
Vapor Density (AIR=1): >1	Evaporation Rate: < Butyl Acetate
pH: NA	Percent Volatile By Volume: <.1
Odor Threshold (ppm): NAv	Freezing Point (°C): NAv
Odor and Appearance: Clear liquid; sulfurous odor	
Coefficient of water/oil distribution: NAv	

### IV. Fire and Explosion Data

Flash Point: 175°C/350°F open cup	Flammability: No
Extinguishing Media: Carbon Dioxide, foam, dry chemical	
Upper Flammable Limit (% by volume): NA	
Lower Flammable Limit (%by volume): NA	
Auto Ignition Temperature (°C): NA	
Hazardous Combustion Products: Could generate carbon monoxide and hydrogen sulfide. A small amount of HCN will be generated at incomplete combustion.	
Explosion Data: Sensitivity to Impact: None	
Sensitivity to Static Discharge: None	

### V. Reactivity Data

Chemical Stability: Stable

Incompatibility with other Substances: Exposure to u.v., sunlight or temperatures above 65°C may cause a nonhazardous polymerization reaction.

Hazardous Decomposition Products: None

### VI. Health Hazard Data

Routes of Entry: Inhalation or skin.

Effects of Exposure:

- Acute: May cause dermatitis, shortness of breath, fainting, headaches and nausea
- Chronic: Repeated or prolonged skin contact may cause sensitization.

Exposure Limits: None established for mixture..

LD50 (Mixture): Acute oral (rats) > 5g/kg

LC50 (Mixture): Nose only (rats) >2.5 mg/1/hour

Carcinogenicity: No      Teratogenicity: No

Reproductive Toxicity: No      Mutagenicity: No

Irritancy of Products: Moderate eye and skin irritant. Inhalation of vapors or mists may cause irritation of the respiratory tract.

Sensitization to Product: Can cause an allergic reaction.

Synergistic Products: The use of certain alcohols in conjunction with this product can increase the risk of skin irritation and/or sensitization as they remove the protective oils on the skin.

## VII. First Aid Measures

### SPECIFIC MEASURES:

**Eye Contact:** If the material gets in the eyes, immediately wash the eyes with copious amounts of water, occasionally lifting the lower and upper eyelids. Continue for 15 minutes. Get medical attention immediately.

**Skin Contact:** If the material gets on the skin, immediately wash the area with soap and water and flush with water. If the material gets on clothing, remove the clothing and wash the affected area with soap and water. If irritation develops, get medical attention. Discard or wash contaminated clothing before use.

**Ingestion:** If the material has been swallowed, dilute with milk or water if the victim is alert. See doctor as soon as possible.

**Inhalation:** If overcome by vapors or fumes, remove to fresh air. Get medical attention if symptoms persist.

## VIII. Precautions For Safe Handling and Use

### PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT:

**Gloves:** Nitrile or butyl rubber.

**Respirator:** Not required under normal operating conditions. Respiratory protection may be needed under certain conditions where significant exposure to fumes or mists may occur. An air-purifying respirator equipped with organic vapor cartridges is recommended. Selection and use must comply with any existing federal standards for respiratory protection.

**Eye:** Safety glasses.

**Footwear:** Leather Shoes.

**Clothing:** Cover arms and legs

**Other:** NA

**Engineering Controls:** Use local and mechanical exhaust to minimize exposure to vapors or mists.

**Leak and Spill Procedure:** Contain material with absorbents. Place in container for disposal. Clean up with soap and water and flush area with water.

**Waste Disposal:** Material may be cured solid by exposure to u.v. light. Cured material may be disposed of in landfill. Comply with all regulations.

**Handling Procedures and Equipment:** Do not reuse container. This product is for industrial use only.

**Practice good housekeeping and vigorous personal hygiene to minimize contact with material.**

**Storage Requirements:** Store at 5-25°C. Keep away from sunlight.

**Special shipping information:** UN Number – Not regulated.

## IX. Preparation Date of MSDS

**Prepared By:** Material Safety Department

**Telephone:** (908) 545-7828

**Emergency Telephone:** (908) 545-7828

**Date:** October 4, 1991

**Supersedes:** September 29, 1988

The data included herein are presented according to Norland Products' practices current at the time of preparation hereof, are made available solely for the consideration, investigation and verification of the original recipients hereof and do not constitute a responsibility of a recipient of this data to remain currently informed on chemical hazard information, to design, and update its own safety program and to comply with all national, federal, state and local laws and regulations applicable to safety, occupational health, right to know and environmental protection.

The chemicals used to manufacture this product are all listed with the Toxic Substances Control Act (TSCA) inventory.

0907-S01 Rev A 8/15/96

Page 3 of 3



## **Anexo B**

### **Publicações apresentadas no decurso do trabalho desenvolvido nesta dissertação**

No decurso do trabalho desenvolvido nesta dissertação, foram elaborados dois artigos para apresentação em conferências internacionais e outro para publicação em revista internacional:

- Sequeira, F.R.C., André, P.S.B., Pinto J.L.; “Holographic gratings using Norland Optical Adhesive (NOA 68)”;
- 5th Conference on Physics Teaching in Engineering Education (PTEE 2007); Delft University of Technology; Delft, The Netherlands; October (2007).
- Sequeira, F., Vicente, C., André, P., Pinto, J.L.; “Utilização de NOA 68 para o fabrico de elementos ópticos difractivos”;
- 5º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia (CLME 2008); Maputo; Moçambique; Setembro (2008). [Este artigo será apresentado nesta conferência em Setembro de 2008, tendo sido aceite dia 26 de Abril de 2008.]
- Sequeira, F.R.C., Pinto, J.L., Ferreira, R.S.A., Nogueira, R.N., Lima, H.F.T., Macedo, A.G., André, P.S.B.; “Low cost holographic diffraction gratings recorded on photopolymer for next generation passive optical networks”;
- em fase de submissão para a Optics Communications.

Os artigos elaborados são apresentados nas páginas seguintes.



## **HOLOGRAPHIC GRATINGS USING NORLAND OPTICAL ADHESIVE (NOA68)**

SEQUEIRA F.R.C., ANDRÉ P.S.B., PINTO J.L.

*Physics Department, University of Aveiro*  
*E-mail: frs@ua.pt, paulo.andre@ua.pt, jlp@ua.pt*

Holographic gratings can be recorded using Norland optical adhesive 68 (NOA68). Norland adhesives are quickly polymerized upon UV irradiation and usually used for gluing. However, these adhesives can also be used as a recording material to produce optical diffractive elements.

The film is deposited on a glass substrate by spin-coating technique. Subsequently, the film is cured through UV exposition, more specifically, to the interference pattern produced by two planar waves, producing a holographic diffracting grating. The methodology and the technical content are explored for physics education. Some preliminary results will be presented and discussed.

Keywords: holography, optical adhesive, communication, education

### **1 Introduction**

The wavelength division multiplexing (WDM) technology has been enabling to increase the capacity of transmission with the existing infrastructures, in terms of the optical fibres implanted and the electronic systems available.

Currently, many networks are used as systems point to point; the commutation in the end of the several sections of the fibre is still electronic, demanding the conversion of the optical domain to the electric and of this once again to the optic. Consequently, great efforts have been made in the sense of obtaining a completely optical network, capable to proceed to the access, redirection, channels conversion in heterogeneous systems and reconfiguration of the network in case of failure. Optical interconnections are of extreme relevance for the future of the telecommunications systems, where the holographic optical technology can assume a role of great interest.

Photopolymers are promising materials for holographic fabrication of optical elements. Optical adhesives produced by Norland Products Incorporation Company (NOA) are quickly polymerised upon UV irradiation and are usually used for gluing. However, these adhesives can also be used as a recording material to produce optical diffractive elements. The most attractive feature of the use of NOA adhesives as materials for optical element fabrication is the absence of any chemical or thermal processing before and after imaging procedure. The Norland Optical Adhesive 68 (NOA 68) has been used. Typical Properties of NOA 68 and the Material Safety Data Sheet (MSDS) information are presented in Norland Products Inc.[1]

The teaching of holography should be considered in the different courses of physical engineering, namely optics and optoelectronics. In particular, holography gratings using NOA 68 can be of great interest in physics education, as much to the level of the methodologies as to the level of scientific and technical content. It's a new way of exploring holography having the ultimate purpose of using holographic diffracting gratings in optical communication systems. This can be achieved by using this type of work either as a laboratorial part of the courses or as a final year project/thesis.

## 2 Experimental procedures

Norland Optical Adhesive 68 is a clear, colourless, liquid photopolymer that cures when exposed to ultraviolet light. The use of NOA 68 eliminates premixing, drying, and heat curing operations common to other optical adhesive systems. Curing time is extremely fast, and is dependent upon the thickness applied and the intensity and distance of ultraviolet light source.

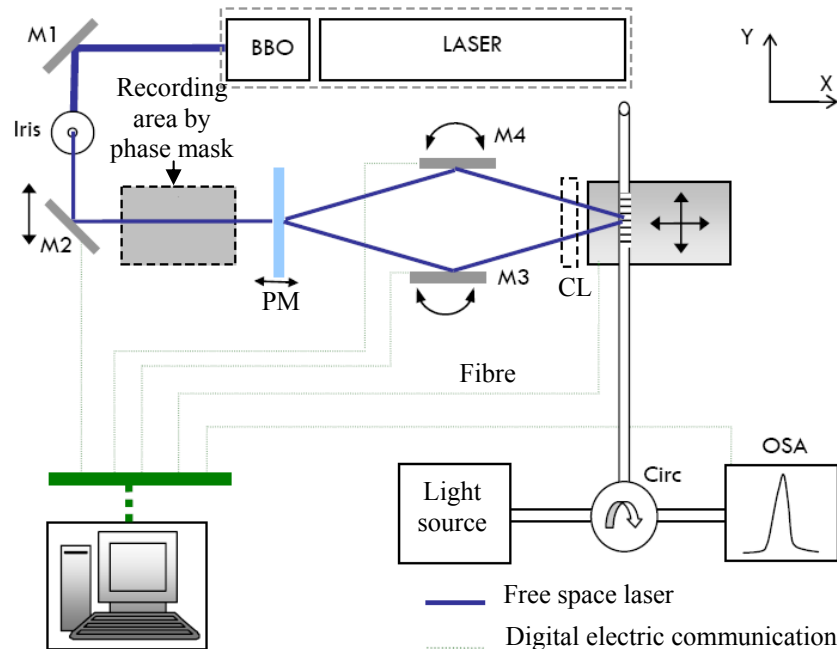
The film is deposited on a glass substrate by spin-coating technique. This is a procedure used to apply uniform thin films to flat substrates. An excess amount of NOA 68 is placed in the centre of the substrate, which is then rotated at high speed in order to spread the fluid by centrifugal force. The physics behind spin coating involve a balance between centrifugal forces controlled by spin speed and viscous forces which are determined by solvent viscosity.

A Single Wafer Spinner, APT-SPIN150-NPP, by APT manufacturer, was used.

The spin coating process consists in four main steps: a dispense step in which a certain quantity of adhesive is deposited in the centre of the substrate surface; an acceleration step, in which the substrate is accelerated up to its final, desired, rotation speed; a high speed step to thin the fluid (speeds from 1000 to 6000 rpm were tested); and the final step, a drying step to eliminate excess solvents from the resulting film.

The combination of spin speed and time selected for the high speed step generally defines the final film thickness.

After the coating process, the film is cured with ultraviolet light. The light source used for holographic exposure is an Ar-ion laser (Spectra-Physics, model 2045E) with frequency duplicator, emitting at a wavelength of 244 nm and having an output power of ~90 mW. The system is lined up in order to maximize the power with the best beam profile. The experimental set-up also includes a shutter, a spatial filter, plane mirrors, a phase mask and a cylindrical lens, as shown in Fig.1.



**Figure 1:** Illustrative diagram of the recording system by the interferometric method.[2]  
Legend: M1, M2 M3, M4: plane mirrors; PM: phase mask; CL: cylindrical lens; Circ: optic circulator; OSA: optical spectrum analyser.



Holographic diffracting gratings are recorded by the exposure of the films to the interference pattern of two coherent planar waves, which intersect in the same plane.

Taking into account the experimental set-up, the adhesives should be precure before the holographic exposure, in order to avoid the slightest motion of the films. The precure time is defined as the time it takes to initially set or gel the adhesive so that the two surfaces being bonded can no longer be moved.

For the precure it can be used an ultraviolet chamber, with a power of about 30 mW.

### 3 Results and discussion

A certain quantity of NOA 68 was deposit on the glass substrate. Through spin coating technique several speeds were tested, from 1000 to 6000 rpm. However, only some tests gave rise to films susceptible of being analyzed (films apparently uniforms and with good quality).

The films were cured using the ultraviolet chamber, so that the thickness of the films could be analysed. This analysis was made by prism coupling technique.

The prism coupler, known from experiments on integrated optics, can be used to determine the refractive index and the thickness of a light-guiding film. These parameters are obtained simultaneously by measuring the coupling angles at the prism and fitting them by a theoretical dispersion curve.[3]

An He-Ne laser ( $\lambda = 632.8$  nm) was coupled into the guides using an SFL11 glass prism of refractive index 1.77862 to excite the modes and thus allow the observation of m-lines.

In table 2 are the results obtained for the films thickness (w) by prism coupling technique.

Test	1	2	3	4	5	6
v / (rpm)	3000	4000	4000	5000	5000	6000
a / (r/s <sup>2</sup> )	1500	2000	2000	2500	2500	3000
Mode						
1	27.0	26.917	26.917	27.0	27.167	26.58
2	25.833	26.834	25.917	26.9167	26.334	
3	25.6667	25.917	25.5	26.667	25.917	
4	25.41667	25.834	25.2503	26.5	25.667	
5	25.0833	25.5	25.0	26.167	25.25	
6	24.6667	25.2503	24.5837	25.75	24.584	
7	24.333	25.0	25.2503	25.33	24.25	
8		24.5837		24.83		
9		24.2503		24.5		
w / (m)	6.6970e-6	9.0492e-6	6.7071e-6	1.0355e-5	6.7769e-6	
n	1.5362	1.5367	1.5355	1.5377	1.5376	

**Table 2:** Results obtained for the films thickness (w) by prism coupling technique.

The test 3 consists in the repetition of the analysis of the test 2, despising the values of the mode 2 and 4, because they are to near of the previous ones (1 and 3). Test 5 consists in a new analysis of the thickness of the film of test 4 by prism coupling technique.

With spin speeds of 1000 and 2000 rpm, the quality of the films didn't allow the analysis with the prism coupler. For 6000 rpm, only one mode was observed, which doesn't allow the analysis of the results.

These are only preliminary results. The ultimate aim is to get a thickness of about 30  $\mu\text{m}$ ; therefore more tests must be done with the spin coater, to adjust the best spin speed with the quantity of NOA 68, spin time and acceleration.

#### **4 Conclusions**

The implementation and development of holographic gratings using optical adhesives have been investigated and explored as a laboratory work in an undergraduate course of optoelectronics of physical engineering. It can be considered to be an useful pedagogical and scientific tool, stimulating creative and critical thought and promoting self direct learning.

The spin process is very useful, because it permits to deposit the adhesive in a fast and simple way. One of the most important factors of spin coating is repeatability. Subtle variations in the parameters that define the spin process can result in drastic variations in the coated film. The use of NOA 68 eliminates premixing, drying, and heat curing operations, becoming the most attractive feature of its use for optical element fabrication.

In the near future, this project will be available on-line on a dedicated platform. It is intended to establish a network and a discussion forum for the teaching of optoelectronics in the physical engineering courses and for potential support in final year projects, in different universities and research institutions.

#### **5 References**

- [1] <https://www.norlandprod.com/adhesives/NOA%2068.html>
- [2] Nogueira, R. N.; Redes de Bragg em fibra óptica, Tese de Doutorado; Departamento de Física; Universidade de Aveiro (2005).
- [3] Torge, R., and Ulrich R.; Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler; Applied Optics; Vol. 12; No. 12; pages 2901 – 2908; December (1973).
- [4] Goldenberg, L., Sakhno, O., Stumpe, J.; Application of Norland adhesive for holographic recording; Optical Materials; Vol. 27; Issue 8; pages 1379-1385; May (2005).
- [5] <http://www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/Coatings/>
- [6] [http://www.sps-europe.com/net-book.php?op=product\\_detail&pid=36](http://www.sps-europe.com/net-book.php?op=product_detail&pid=36)

Artigo REF: 39A012

## UTILIZAÇÃO DE NOA 68 PARA O FABRICO DE ELEMENTOS ÓPTICOS DIFRACTIVOS

**Filipa Sequeira<sup>(\*)</sup>, Carlos Vicente, Paulo André e João Lemos Pinto**

Universidade de Aveiro, Depart. Física - Aveiro, Portugal e  
Instituto de Telecomunicações, Pólo de Aveiro, Aveiro, Portugal

<sup>(\*)</sup>Email: frs@ua.pt

### RESUMO

*Este trabalho tem como objectivo demonstrar a criação e desenvolvimento de elementos ópticos difractivos que actuem como multiplexadores/demultiplexadores ópticos, utilizando procedimentos relativamente simples e de baixo custo.*

*As redes de difracção holográficas podem ser registadas utilizando o adesivo óptico da Norland, NOA 68, adesivo polimerizável quando exposto a radiação UV.*

*O adesivo é depositado em substrato de vidro pela técnica de rotação de substrato. Posteriormente é exposto a radiação UV, mais especificamente, a um padrão de interferência produzido por duas ondas planares, produzindo assim uma rede de difracção.*

### INTRODUÇÃO

Os avanços nas tecnologias ópticas, associado ao rápido crescimento da exigência ao nível da largura de banda da rede, estão a potenciar um crescimento significativo na investigação em redes ópticas. Estes esforços têm sido desenvolvidos no sentido de se conseguir uma rede completamente óptica, capaz de proceder ao acesso, reencaminhamento, reconversão de canais entre sistemas heterogéneos e reconfiguração da rede em caso de falhas. [Yang, Wang, 2005] [Lima, 2003]

As interligações ópticas são assim de extrema relevância para o futuro dos sistemas de comunicações, onde a tecnologia óptica holográfica pode assumir um papel bastante importante.

Neste trabalho pretende-se demonstrar a criação e desenvolvimento de elementos ópticos difractivos, nomeadamente redes de difracção, que possam actuar como multiplexadores / demultiplexadores ópticos, utilizando procedimentos simples e de baixo custo.

### PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

NOA 68<sup>®</sup> é um adesivo óptico, produzido pela Norland Incorporation Company. Este adesivo é utilizado normalmente como cola, sendo facilmente polimerizável quando sujeito a radiação UV.

É um líquido límpido e incolor que, após cura com radiação UV, apresenta elevada rigidez e transparência na região visível do espectro, permitindo assim o fabrico de elementos ópticos difractivos. A característica mais atraente para a utilização do NOA 68 como material de registo é a ausência da necessidade de qualquer tratamento térmico ou químico antes e depois do registo. [1]

Inicialmente, o fotopolímero é depositado num substrato de vidro através da técnica de deposição por rotação do substrato, (usualmente designada por spin coating), técnica utilizada para obter filmes finos e uniformes. É utilizado o modelo APT-SPIN150-NPP, do fabricante APT<sup>®</sup>. Pequenas variações no processo de deposição podem resultar em variações drásticas nos filmes depositados. Foram testadas as velocidades de 2000, 3000 e 4000 rpm.

Após o processo de deposição, o filme é curado com radiação UV. A fonte de luz utilizada para a exposição holográfica é um laser de iões de árgon da Spectra-Physics, modelo 2045E, com um duplicador de frequência, que emite a 244 nm com uma potência de saída de cerca de 55 mW. [Nogueira, 2005] O sistema é alinhado de modo a maximizar a potência com o melhor perfil de feixe. O set-up experimental também inclui um obturador, íris, espelhos planos, máscara de fase e uma lente cilíndrica.

Este método de gravação é denominado método interferométrico por máscara de fase, em que as redes de difracção holográficas são registadas através da exposição dos filmes ao padrão de interferência produzido por duas ondas planares que se intersectam no mesmo plano.

Na figura 1 está uma fotografia da montagem experimental, onde também está representado o percurso óptico do feixe UV. Depois da máscara de fase, todas as ordens são bloqueadas, excepto as ordens -1 e +1. Cada um dos espelhos está acoplado a um posicionador motorizado rotativo da Newport, modelo M-495CC. [Nogueira, 2005] As redes de difracção foram registadas com um período aproximado de 483 nm.

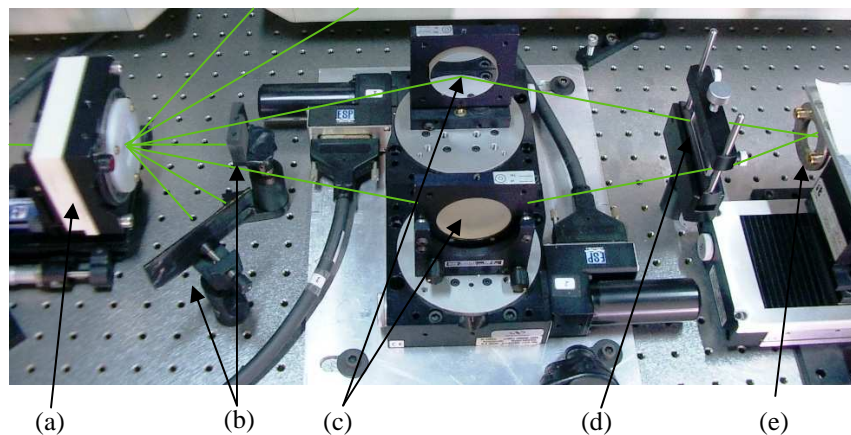


Figura 1: Montagem experimental utilizada: (a) máscara de fase e suporte; (b) anteparos opacos para ordem zero e ordens superiores; (c) espelhos planos; (d) lente cilíndrica e suporte; (e) suporte onde é colocado o filme depositado em substrato de vidro. [Nogueira, 2005]

Após o registo das redes de difracção, foi utilizada uma câmara UV, com a potência de 30 mW, para que toda a superfície das placas ficasse curada. Posteriormente, foram à estufa por

um período de cerca de 12 horas a 50°C, de forma a promover a máxima adesão entre o filme e o vidro.

As redes registadas são redes de difracção por transmissão, em que é possível ver a ordem difractada +1 ou -1, conforme o ângulo do feixe incidente. Foram caracterizadas utilizando um laser verde de 532 nm e um laser vermelho de 635 nm, obedecendo à equação das redes de difracção:

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta)$$

em que  $m$  é a ordem de difracção,  $\lambda$  é o comprimento de onda da fonte utilizada,  $d$  é o período da rede,  $\alpha$  é o ângulo incidente e  $\beta$  é o ângulo difractado.

Foram obtidas eficiências de difracção até 3,4 %.

Fazendo incidir, simultaneamente, os feixes provenientes do laser verde (532 nm) e vermelho (635 nm), verifica-se que a primeira ordem difractada de ambos tem um espaçamento de aproximadamente 10°. Este teste é apenas a título exemplificativo, de modo a ter uma percepção visível da diferença de percurso entre os feixes difractados.

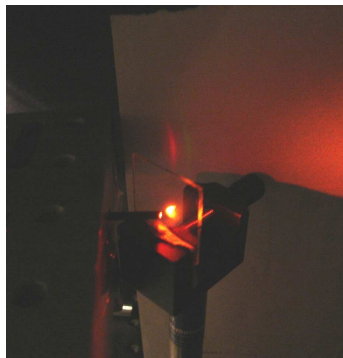


Figura 2: Incidindo o feixe de dois lasers, simultaneamente, é possível observar os feixes difractados correspondentes a cada laser.

## CONCLUSÕES

Com este trabalho foram produzidas redes de difracção holográficas, que podem actuar como multiplexadores ou desmultiplexadores ópticos, utilizando o adesivo óptico da Norland, NOA 68, como material de registo.

Como trabalho futuro, pretende-se melhorar o sistema de deposição e de medição de espessuras, de forma a obter resultados mais precisos e satisfatórios, assim como filmes de maior qualidade e com espessuras mais uniformes. Pretende-se também desenvolver métodos que permitam um maior rigor na caracterização das redes de difracção produzidas.

## **Agradecimento**

Os autores agradecem o apoio financeiro do projecto OREO2 (PTDC/CTM/72093/2006).

## **REFERÊNCIAS**

Goldenberg, L., Sakhno, O., Stumpe, J., Application of Norland adhesive for holographic recording, Optical Materials, Vol. 27, Issue 8, pages 1379-1385, 2005.

Lima, Mário, Optimização de Sistemas de Comunicação Baseados na tecnologia WDM, Tese de Doutoramento, Departamento de Electrónica e Telecomunicações, Universidade de Aveiro, Aveiro 2003.

Nogueira, R. N., Redes de Bragg em fibra óptica, Tese de Doutoramento, Departamento de Física; Universidade de Aveiro, Aveiro 2005.

Palmer, C., Diffraction Grating Handbook, sixth edition, Newport Corporation 2005.

Yang, Y., Wang, J., Cost-Effective Designs of WDM Optical Interconnects; IEEE Transactions on Parallel and Distributed Systems, Vol. 16, No. 1, pages 51-66, January 2005.

[1] <https://www.norlandprod.com/adhesives/NOA%2068.html>, consultado em Maio de 2007.

# Low cost holographic diffraction gratings recorded on photopolymer for next generation passive optical networks

Sequeira, F.R.C.<sup>1,2</sup>, Pinto, J.L.<sup>1,2</sup>, Ferreira, R.A.S.<sup>1,3</sup>, Nogueira, R.N.<sup>1,2</sup>,

Lima, H.F.T.<sup>1</sup>, Macedo, A.G.<sup>1,3</sup>, André, P.S.B.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Physics Department, University of Aveiro, Portugal*

<sup>2</sup>*Instituto de Telecomunicações, Aveiro, Portugal*

<sup>3</sup>*CICECO, University of Aveiro, Portugal*

*E-mail: [frs@ua.pt](mailto:frs@ua.pt), [jlp@ua.pt](mailto:jlp@ua.pt), [rferreira@ua.pt](mailto:rferreira@ua.pt), [rnogueira@av.it.pt](mailto:rnogueira@av.it.pt),*

*[hlima@ua.pt](mailto:hlima@ua.pt), [agmacedo@ua.pt](mailto:agmacedo@ua.pt), [pandre@av.it.pt](mailto:pandre@av.it.pt)*

The low cost optical multiplexers/demultiplexers are essential components for the next generation networks, providing services to the subscriber by a fiber to the home structure. This work reports the development of optical diffractive elements that act as wavelength filtering agents. Diffraction transmission gratings were recorded in thin optical films made of a commercial photopolymer, NOA68<sup>®</sup>, which is photopolymerized under UV radiation. The diffractive properties of the produced transmission gratings were characterized and an efficiency of 3.9 % was obtained. It was demonstrated that is possible to use one of these gratings to demultiplex an optical signal.

Keywords: diffraction gratings, optical communications, passive optical networks.

## 1. Introduction

The advances in optical technologies, coupled with the rapidly rising demands for network bandwidth, are fueling an increasing amount of research in the field of optical networks. Optical domain communication has become a promising choice for networking implementation to meet ever-increasing demands on bandwidth from emerging multimedia conferencing, e-commerce and video-on-demand services [1].

The wavelength division multiplexing, WDM, technology is a promising technique to exploit such a huge optoelectronic bandwidth mismatch, since, it enables the increase of the capacity of transmission with the existing transport infrastructures. The building of a WDM network is supported by optical cross-connects [2]. These optical interconnects and passive nodes are therefore of extreme relevance for the future nodes of the communication systems, where the holographic optical technology can assume a role of great interest.

To fulfill the requirements of bandwidth, the operators have also to consider an upgrade of the access network structure, bringing the optical domain to the subscriber, with the support of passive optical networks (PON). This implies the development of low cost components, with less tolerant specifications, such as light sources, filters, passive couplers, etc. [3]. Another domain of

relevance is in the introduction of the optical technology in indoor applications, with plastic optical fibers (POF). This mass production of low cost optical components can only be achieved recurring to integrated optics solutions, supported by the development of the material science domain.

Several materials have been investigated and used as low cost holographic recording media, such as silver halide photographic emulsion, dichromated gelatin and organic inorganic hybrids, among others [4,5,6,7,8]. However, photopolymers can be made self-processing, becoming widely used for the holographic manufacture of diffractive optical elements.

The Norland optical adhesives, NOA68<sup>®</sup>, are common optical adhesives, polymerizables upon UV radiation, usually used for gluing optical components. However, they can also be used as a recording material to produce optical diffractive elements. The most attractive feature of its use for optical element fabrication is the absence of any chemical or thermal processing before and after the structure recording. It has been reported previously the use of these adhesives for waveguide manufacture [9,10], computer generated gratings [11], holographic gratings [12] and a wide variety of applications.

In this work we report the use of NOA 68<sup>®</sup>, as recording media for holographic diffraction gratings that can act as optical multiplexers/demultiplexers. In section 2 the employed experimental procedure is described. Section 3 presents the diffraction element characterization. Finally, in section 4, the conclusions are drawn.

## 2. Experimental procedures

NOA68<sup>®</sup> is a liquid photopolymer that cures when exposed to ultraviolet light, with a refractive index of 1.54 @ 589 nm, after cured. It does not require the use of premixing, drying and heat curing operations, common to other optical adhesive systems. The curing time is dependent upon the film thickness, intensity and wavelength of the ultraviolet light source.

To characterize the absorption band responsible for the polymerization process, a *Jasco V-560 UV-VIS* spectrometer was used to measure the absorption spectrum of the NOA 68<sup>®</sup>. The necessary energy density to fully cure this adhesive is 4.5 J.cm<sup>-2</sup> at a wavelength below 385 nm. Figure 1 shows the absorbance spectra of the unexposed NOA 68<sup>®</sup>, in liquid state (figure 1(a)) and for a 17.7 μm film, after being completely cured, with a 253 nm UV source with a power density of 11.8 mW.cm<sup>-2</sup> for 600 seconds (figure 1 (b)). After cured, the total absorption in this spectral region decreases, what can be used as an indication of the material polymerization.

NOA 68<sup>®</sup> is composed by Mercapto-ester (RCOOSH) and Tetrahydrofurfuryl Methacrylate (THFMA), although the specific chemical identity and concentration is kept protected due to



industrial secret [13]. The polymerization mechanism is usually related with the double Carbon bond break. To investigate this hypothesis this adhesive was structurally characterized by Raman spectroscopy. The Raman spectra were recorded using a *Bruker RFS 100/S* spectrometer, operating with a Nd:YAG laser excitation (1064 nm at 400 mW), with an averaging of 200 scans and a maximum resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$  [8]. In figure 2 is shown the Raman spectra of unexposed NOA, in liquid state, figure 2 (a), and for a  $20.1\text{ }\mu\text{m}$  film, after completed cured with the 253 nm source described previously, figure 2 (b). The band discerned at  $1644\text{ cm}^{-1}$  in the Raman spectrum of the NOA 68<sup>®</sup>, in liquid state, (figure 2 (a)), is associated with the stretching vibration of the C=C ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) [14]. After UV exposure, (figure 2 (b)), the Raman spectrum shows a decrease of the intensity of the band at  $1644\text{ cm}^{-1}$  due to the C=C polymerization. The UV exposition and the following polymerization results in polymer network formation due to thiol-radicals (S-H) addition to the double bond of vinyl component [12].

The next stage to the grating production was the deposition of a thin film over a rigid transparent substrate. The films of NOA 68<sup>®</sup> were deposited on a glass substrate (soda lime) by spin coating, using an *APT, SPIN150-NPP* spinner. A volume of 0.1 mL was deposited in the centre of the substrate, which is then rotated at high speed in order to spread the fluid by centrifugal force, creating an uniform film. The maximum rotation speed was varied between 2000 and 4000 rpm, and a total rotation time of 60 seconds, at the maximum speed, was used.

The refractive index and thickness of the deposited films were measured with an M-line apparatus (*Meticon*, model 2010), based on the prism coupling technique. The apparatus was equipped with Si and Ge detectors to collect the visible and near infrared (NIR) light, respectively [15]. Three lasers, operating at 532 nm, 632 nm and 1540 nm, were employed.

The results obtained for the refractive index,  $n$ , and thickness,  $h$ , for one film (sample P3), deposited with 3000 rpm, are gathered in table 1. These values were obtained through the minimization of the waveguide dispersion equation, applied to the prism coupler scanning data, showed in figure 3 [16].

The average film thickness, for this deposition speed is  $17.677 \pm 0.685\text{ }\mu\text{m}$ . However this thickness is sufficient to handle the grating with a few nanometers depth.

The holographic diffraction gratings were recorded by exposing the films to the interference pattern produced by an interferometric system, as displayed in figure 4 [17]. The used light source for holographic exposure was an Ar-ion laser (*Spectra-Physics*, model 2045E) with frequency double, emitting at a wavelength of 244 nm, with a total output power of 55 mW. The gratings were recorded with a design period of 484.4 nm.

Subsequently, the film surface is entirely cured, with the 253 nm source described previously, for 600 seconds. Finally, the films were placed in an oven for 12 hours with a temperature of 50°, in order to promote maximum adhesion between the film and the substrate.

### 3. Gratings characterization

The topography of the registered gratings was analyzed using a *AFM Nanoscope Instruments* equipment, in tapping mode, with a sharp silicon probe having a radius of 10 nm, a resonance frequency 330 kHz and spring constant 42 N.m<sup>-1</sup>. The images were deconvoluted considering the probe's shape using the *WSXM* software [18]. To improve the image quality, tools were used to flatten and eliminate line noise and a Gaussian filter. [8]

Figure 5(a) shows an AFM image of the diffraction grating, exhibiting a regular pattern and surface, with low root-mean-square roughness (< 1 nm).

The grating period,  $\Lambda$ , was estimated by fitting the data of the surface height taking along a line perpendicular to the groove direction, figure 5(a), using a sinusoidal function (figure 5(b)), revealing a value of 481.03 nm, with an amplitude of 1.87 nm. The grating period obtained is in good agreement with the design period (484.4 nm).

The registered transmission gratings were characterized using semiconductor lasers emitting at 532 nm and 635 nm, with average optical powers of 0.8 and 3 mW, respectively.

The diffraction law, applied to the gratings leads to:

$$m\lambda = \Lambda(\sin \theta_i + \sin \theta_d) \quad (1)$$

where  $m$  is the diffraction order,  $\lambda$  is incident signal wavelength,  $\theta_i$  the angle of incidence and  $\theta_d$  the diffraction angle [19]. The angles are measured in relation to the normal.

The diffraction efficiencies,  $e_f$ , defined as the ratio between first order and zero order power, were estimated (table 2). The incident and diffracted angle for the first order diffraction, as well as the relative error between the experimental value of  $\theta_d$  and the obtained numerically by equation (1),  $\delta\theta_d$ , are also listed in Table 2.

The laser optical signals, 532 nm and 635 nm, were coupled into a 1 mm multimode plastic fiber from *Industrial Fiber Optics*, with a 1x2 coupler (50:50). This multiplexed signal was then injected into the grating and the transmitted signal analyzed.

It is observed that, the diffracted first order of the two signals has an angular spacing of  $10^\circ$ , for an incident angle of  $40^\circ$ . Figure 6 shows this angular separation for the two wavelength signals. Applying equation (1) it was expected  $27.6^\circ$  and  $42.6^\circ$ , respectively, for the diffracted angle.

#### **4. Conclusions**

The recording of holographic diffraction gratings using NOA68<sup>®</sup> has been reported.

The absorbance analyses of this product shows that the spectral region related with the polymerization occurs for wavelengths lower than 385 nm. It was also shown, by Raman spectroscopy, that the polymerization mechanism is due to the break of the double Carbon bond.

The film was deposited by spin coating, leading to thin uniform films with thickness values from 11 to 19  $\mu\text{m}$ . The grating was then recorded using an interferometric system with a 244 nm laser.

The AFM characterization shows a grating recorded with a period of 481.03 nm, over a low rigidity surface. The analyzed grating exhibits a very regular pattern and surface with amplitude of about 1.87 nm and presents low root-mean-square roughness ( $< 1$  nm). The diffraction efficiencies obtained for these gratings are up to 3.9 %, with strong dependency on the angle and wavelength of the incident light.

This test shows the capacity of the registered diffraction gratings to act as optical multiplexers or demultiplexers.

## 6. References

- [1] Yang, Y., Wang, J.; “Cost-Effective Designs of WDM Optical Interconnects”; IEEE Transactions on Parallel and Distributed Systems; Vol. 16; No. 1; pages 51-66; January (2005).
- [2] André, P.S., Pinto J.L., Teixeira A.J., Pinto A.N., Almeida T., Morgado F., Pousa M.; “Strictly non-blocking all-optical-cross-connect demonstrator for WDM wavelength path networks”; Photonic Network Communications; Vol. 4; No. 1; pages 63-72 (2002).
- [3] André, P.S., Antunes, P., Teixeira, A.J., Lima, M.J.N.; “Tolerance of optical filters detuning in CWDM networks”; Photonic Network Communications; Vol. 13; No. 3; Pages: 323-328 (2007).
- [4] Trout, T.J., Schmiege, J.J., Gambogi, W.J., Weber, A.M.; “Optical Photopolymers: Design and Applications”; Advanced Materials; Vol. 10; Issue 15; pages 1219-1224; October (1998).
- [5] Weber, A.M., Smothers, W.K., Trout, T.J., Mickish, D.J.; “Hologram recording in du Pont's new photopolymer materials”; Proceedings of SPIE; Vol. 1212; Practical Holography IV; Stephen A. Benton; pages 30-39; Los Angeles; USA; May (1990).
- [6] Lawrence J.R., O'Neill F.T., Sheridan J.T.; “Photopolymer holographic recording material”; Optik – International Journal for Light and Electron Optics; Vol. 112; No. 10; pages 449-463; December (2001).
- [7] Carré, C., Saint-Georges, P., Lenaerts, C., Renotte, Y.; “Customization of a self-processing polymer for obtaining specific diffractive optical elements”; Synthetic Metals; Vol. 127; pages 291-294; March (2002).
- [8] Oliveira et al; “Photopatternable Di-ureasil-Zirconium Oxocluster Organic-Inorganic Hybrids As Cost Effective Integrated Optical Substrates”; Chemistry of Materials; Vol. 20; No. 11; pages 3696-3705 (2008).
- [9] Krchnavek, R., Lalk, G.R., Hartman, D.H.; “Laser direct writing of channel waveguides using spin-on polymers”; Journal of Applied Physics; Vol. 66; No. 11; pages 5156 – 5160; December (1989).
- [10] Keyworth, B.P., McMullin J.N., MacDonald R.I.; “Computer-Controlled Pressure-Dispensed Multimode Polymer Waveguides”; IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology – Part B; Vol. 18; No. 3; pages 572-577; August (1995).
- [11] Pinto-Iguanero, B., Olivares-Pérez, A., Fuentes-Tapia I.; “Holographic material film composed by Norland Noa 65® adhesive”; Optical Materials; Vol.20; Issue 3; pages 225–232; October (2002).
- [12] Goldenberg, L., Sakhno, O., Stumpe, J.; “Application of Norland adhesive for holographic recording”; Optical Materials; Vol. 27; Issue 8; pages 1379-1385; May (2005).
- [13] <https://www.norlandprod.com>, official site of Norland Products Inc..
- [14] Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E.; “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”; Academic Press (1990).
- [15] Nassar et al; “Titania-based organic-inorganic hybrid planar waveguides”; Journal of Alloys and Compounds; Vol. 334; pages 221-225 (2002).
- [16] Torge, R., Ulrich R.; “Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler”; Applied Optics; Vol. 12; No. 12; pages 2901 – 2908; December (1973).
- [17] Nogueira, R.N.; “Redes de Bragg em fibra óptica”; Tese de Doutorado; Departamento de Física; Universidade de Aveiro; Aveiro (2005).
- [18] Horcas et al.; “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology”; Review of Scientific Instruments; Vol. 78; pages 013705-1 - 013705-8 (2007).
- [19] Palmer, C.; “Diffraction Grating Handbook”; sixth edition; Newport Corporation (2005).
- [20] Sequeira, F.R.C.; André, P.S.B.; Pinto J.L.; “Holographic gratings using Norland Optical Adhesive (NOA 68)”; 5th International Conference on Physics Teaching in Engineering Education (PTEE 2007); Delft University of Technology; Delft, The Netherlands; October (2007).

## Acknowledgments

This work was financially support by the Portuguese science foundation through the OREO2 project (PTDC/CTM/72093/2006) and by Agência de Inovação through the NG-PON project. The authors which to thanks to the Departamento de Química da Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto, Brasil, for the Prism Coupling measurements.

## Figure Captions

Figure 1: Absorption spectra: (a) unexposed NOA68<sup>®</sup>, in liquid state; (b) NOA 68<sup>®</sup> film, with 17.7  $\mu\text{m}$  thickness, cured with UV radiation (253 nm).

Figure 2: Raman spectra: (a) unexposed NOA68<sup>®</sup>, in liquid state; (b) NOA 68<sup>®</sup> film, with 20.1  $\mu\text{m}$  thickness, cured with UV radiation (253 nm).

Figure 3: Prism coupler scanning data for sample 3.

Figure 4: Illustrative diagram of the recording system by the interferometric method [17]. Legend: M1, M2, M3, M4: plane mirrors; PM: phase mask; CL: cylindrical lens; Circ: optic circulator; OSA: optical spectrum analyzer.

Figure 5: (a) Top view of AFM image of the diffraction grating; (b) experimental data and sinusoidal fitting curve to the diffraction grating periodic structure.

Figure 6: Demultiplexing an optical signal with holographic transmission gratings recorded in a thin optical film of NOA68<sup>®</sup>.

Table 1: Refractive index and thickness for sample P3.

Table 2: Experimental characterization results.

Figure 1

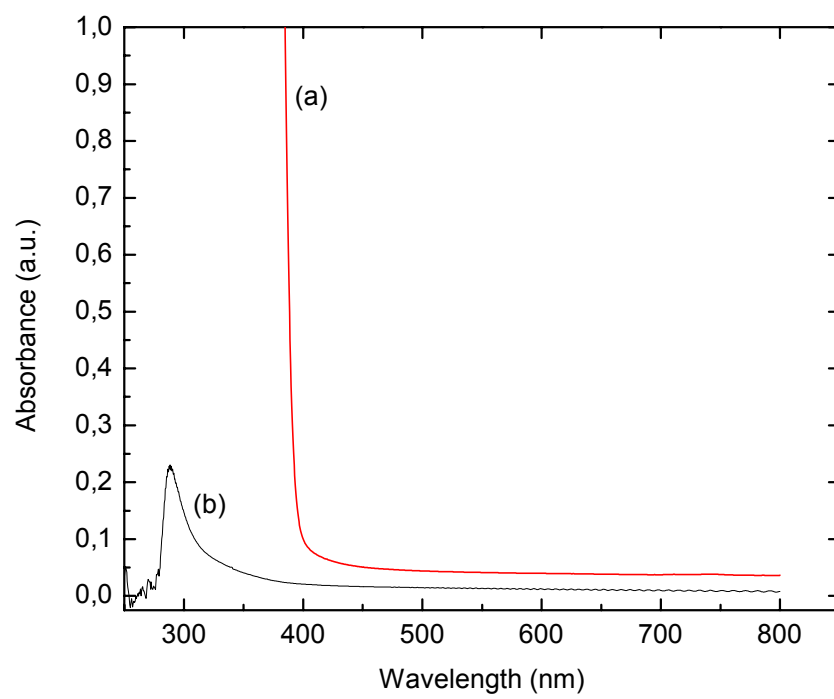


Figure 2

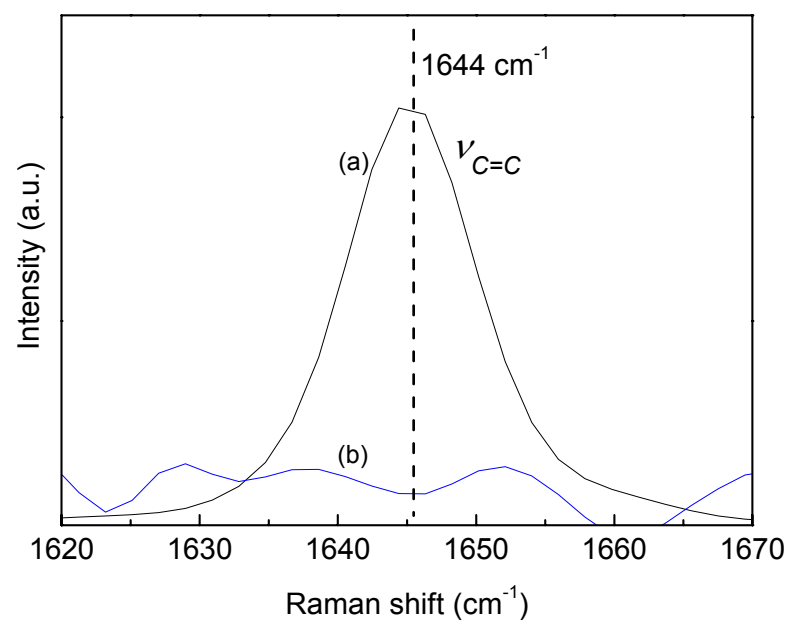


Figure 3

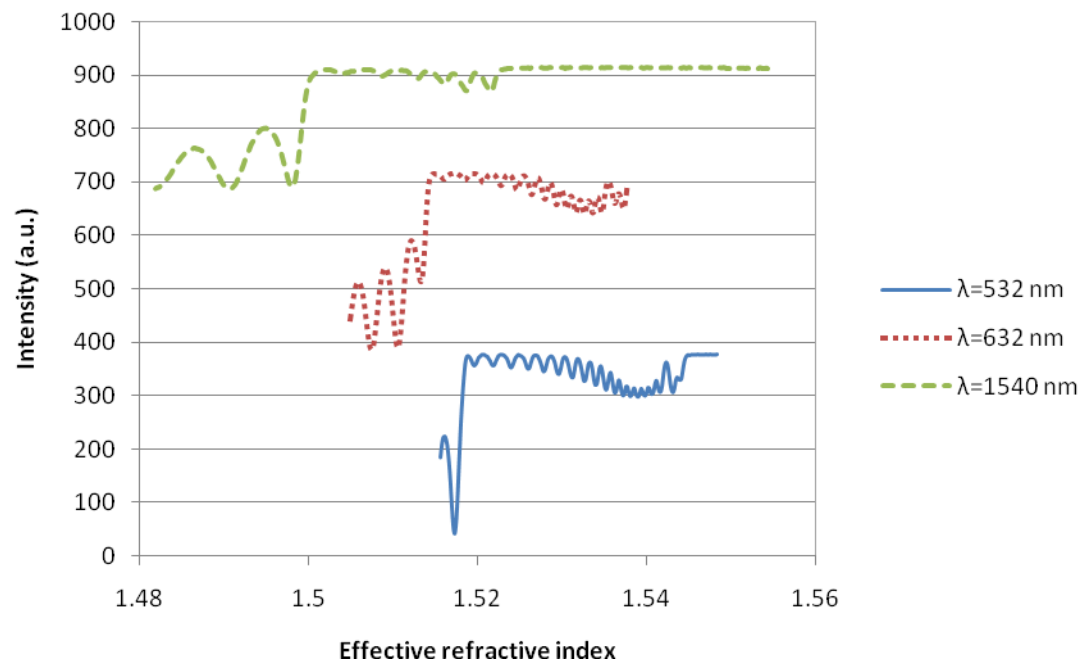




Figure 4

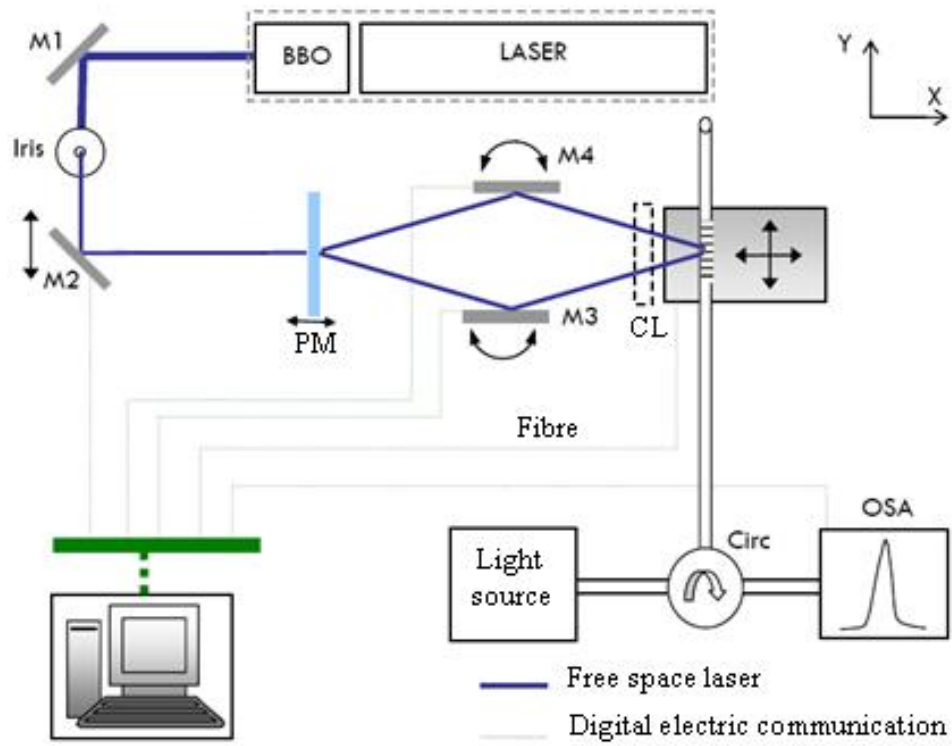
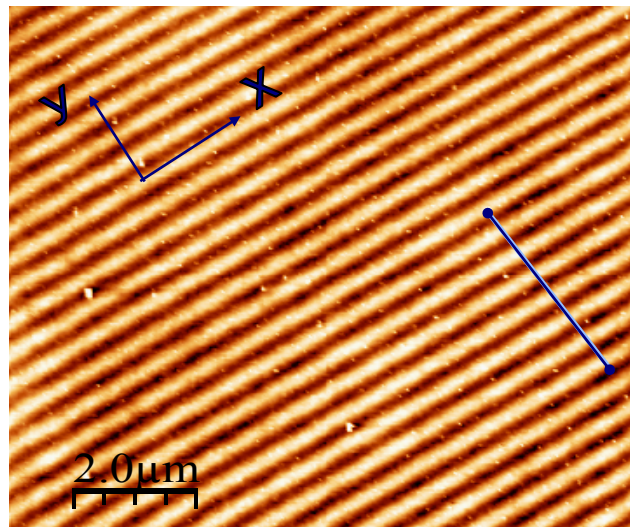
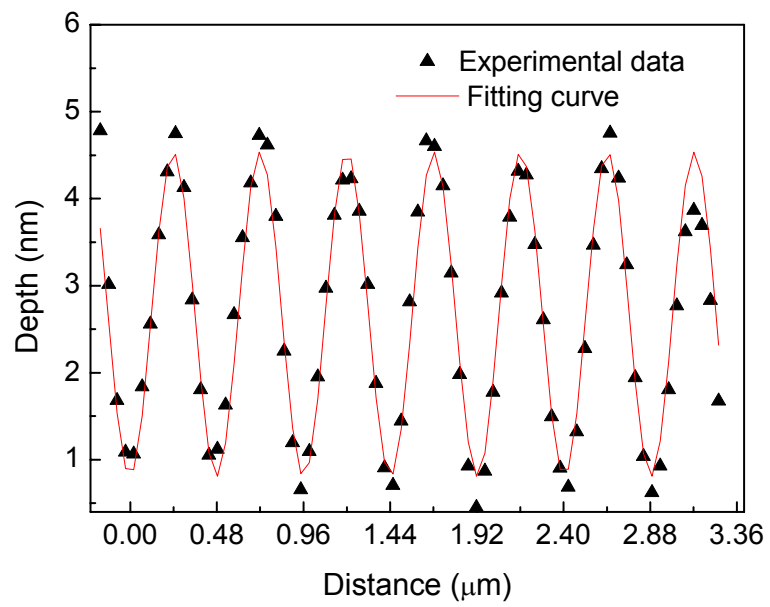


Figure 5



(a)



(b)

Figure 6

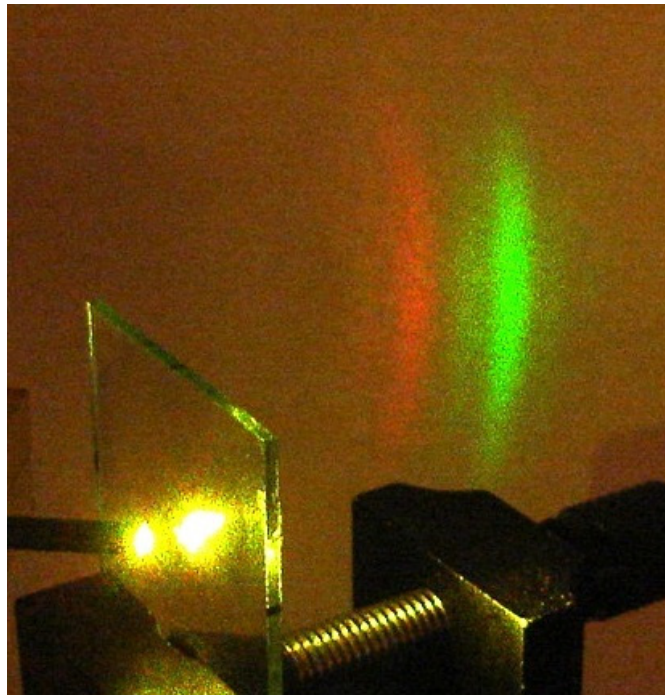


Table 1

	$\lambda$ (nm)	Sample P3
$h$ ( $\mu\text{m}$ )	532	17.322
$n$		1.5430
$h$ ( $\mu\text{m}$ )	632	17.234
$n$		1.5365
$h$ ( $\mu\text{m}$ )	1540	18.466
$n$		1.5210

Table 2

$\lambda$ (nm)	$\omega$ (rpm)	Sample	$\theta_i$	$\theta_d$	$e_f$ (%)	$\delta\theta_d$ (%)
532	2000	P93	32.0	33.0	2.84	6.3
	3000	P95	33.0	35.0	3.87	2.6
	4000	P104	33.0	36.0	2.32	5.6
635	2000	P93	42.0	42.0	0.96	3.4
	3000	P95	42.0	42.0	1.52	3.4
	4000	P104	40.0	42.0	0.84	1.4

